

【論文】

フェントン法及び光フェントン法による2,4,6-trinitrophenolの湿式分解処理

來山 斗志彦*・佐野 洋一**・永石 俊幸**

Wet process of 2,4,6-trinitrophenol by Fenton and photo-Fenton processes
Toshihiko Kitayama*, Youichi Sano**, and Toshiyuki Nagaishi**

Abstract: Wet oxidation treatment of 2,4,6-trinitrophenol of the aromatic nitro compound was studied by the Fenton and photo-Fenton methods. As Fenton reagents, the mixture of hydrogen peroxide and Ferrous or Ferric ion was used. Though Fenton method could decompose 2,4,6-trinitrophenol, TOC was not decreased. Photo-Fenton method could decompose 2,4,6-trinitrophenol and remove TOC efficiently.

It was confirmed that nitro group in 2,4,6-trinitrophenol was converted to nitrate or nitrite ion for both methods. Under irradiation(photo-Fenton method), Fenton reagent of the mixture of hydrogen peroxide and ferric ion can treat 2,4,6-trinitrophenol more effectively than that of the mixture of hydrogen peroxide and ferrous ion

Keywords: wet oxidation treatment, 2,4,6-trinitrophenol, Fenton reagent

1. 緒言

火薬は、羅針盤・活版印刷と共に人類の三大発明に数えられ、自らがエネルギーを含有し反応により発生するエネルギーを利用することが出来ることから工業的に非常に有効に利用されている物質である¹⁾。その中でも芳香族ニトロ化合物は代表的な火薬類であるが、毒性が高く、生物分解が困難である為に、環境中に放出された場合食物連鎖等による人体への影響が心配されており、環境化学有害物質²⁾として取り扱われる。特に2,4,6-トリニトロフェノール(以下TNPと略記)は、水に可溶であり、水に不溶の有機系爆薬に比べ取扱が困難である³⁾、爆発感度が高く爆発危険性の高い金属塩を容易に生成する等の問題点³⁾もあり、以上のことから今後益々排出されると考えられるTNPを含む芳香族ニトロ化合物の廃棄処理、また製造工程で排出される廃水処理に対応した安全かつ低コストで環境にやさしい分解処理法の検討が急務になっている。

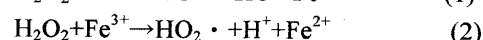
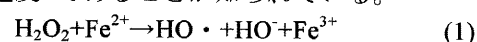
現在芳香族ニトロ化合物を含む有機物含有廃液の処理法としては大きく分けて乾式処理と湿式処理の2種類がある。乾式処理は一度で大量の処理が可能という利点がある反面危険性が高い等の問題点がある。また湿式処理は安全性が高く低コストであるが処理に時間がかかる等の点がある。そこで本研究では、安全性・低コストの点から湿式処理に着目した。

*九州産業大学大学院工学研究科

**九州産業大学工学部物質生命化学科

芳香族ニトロ化合物の湿式処理については幾つかの報告があるが⁴⁻⁵⁾、フェントン法及び光フェントン法についての報告は少ない⁶⁾。

フェントン反応は過酸化水素水(以下 H_2O_2 と略記)と鉄イオンによる反応で強力な酸化力を有するラジカルを生成する。フェントン反応の初期反応は(1)・(2)式に示す通りであり、反応により生成される $HO\cdot$ と $HO_2\cdot$ が有機物の分解に効果があると考えられる。また(1)式の反応においては比較的早い反応速度⁷⁾であることが知られている。



以上のことから本研究では火薬類の処理として芳香族ニトロ化合物、その中でもTNPを用い、湿式処理の安全で低コストという利点を生かしつつ、処理時間の短縮を目指すという事を含めてフェントン法及び光フェントン法による処理について検討した。

2. 実験

2.1 試薬

TNPは和光純薬株式会社(98%)、 H_2O_2 は和光純薬株式会社(30%)、2価の鉄イオン(以下 Fe^{2+} と略記)として硫酸鉄(II)・七水和物は和光純薬株式会社(99%)、3価の鉄イオン(以下 Fe^{3+} と略記)として硫酸鉄(III)は半井化学株式会社(60%)をそれぞれ用いた。また水溶液を調製する時に使用した水は全て超純水を使用した。

2.2 実験操作

任意の濃度のTNPモデル廃液を調製する。フェントン試薬として Fe^{2+} もしくは Fe^{3+} の比率を任意に調製した。調製したフェントン試薬を用いフェントン反応によりTNPモデル廃液の分解処理をおこなった。光フェントン反応に用いた光源は200Wの高圧水銀ランプを用い、内部照射型による光の照射を行った。任意の時間でサンプリングを行い、得られたサンプルは $0.45 \mu\text{m}$ メンブレンフィルタでろ過を行った。

2.2 分析法

得られたサンプル中のTNPは、日本分光工業株式会社製高速液体クロマトグラフ(column; Inertsil ODS-3V(Analysis Condition; Eluent:100mM $\text{NaClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}=70/30$ Flow rate:1.0-mL/min, Oven Temp:40°C Detector:UV354nm))を用い分析を行った。また亜硝酸イオン(以下 NO_2^- と略記)・硝酸イオン(以下 NO_3^- と略記)の分析は日本ダイオネクス株式会社製イオンクロマトグラフ(column; IonPac AS14A 4-mm(Analysis Condition; Eluent: 8.0mM $\text{Na}_2\text{CO}_3/1.0\text{mM NaHCO}_3$ Flow rate:1.0-mL/min, Oven Temp:30°C))を用いた。全有機体炭素(以下TOCと略記)の分析は(株)アナテック・ヤナコ製全有機体炭素測定装置を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 フェントン法と種々の湿式処理との比較

火薬類の湿式分解処理としてフェントン法が有効であることを明らかにする為、フェントン法を含む種々の湿式酸化処理を用いてTNPの分解処理を行った結果をFig.1に示す。 TiO_2 光触媒、さらし粉を用いた場合TNPの分解は認められるが、処理時間に時間がかかっている。これに対してフェントン法を用いた場合では分解処理開始から非常に早い時間でTNPを分解処理している。この事からフェントン法を用いることで、処理に時間がかかるという湿式処理の問題点が克服できる可能性が示唆された。

3.2 鉄イオンの違いと光照射の有無の比較

TNPの分解処理にフェントン試薬に用いる鉄イオンを Fe^{2+} と Fe^{3+} にした場合、また光照射の有無による結果をFig.2に示す。鉄イオンとして Fe^{3+} を用いた場合 Fe^{2+} を用いた場合と同様にTNPの分解処理が可能であるとわかった。しかし Fe^{2+} を用いた場合に比べ分解処理に時間がかかることがわかった。これは Fe^{2+} を用いたフェントン反応である(1)式よりも Fe^{3+} を用いた(2)式のフェントン反応の方が遅い反応で

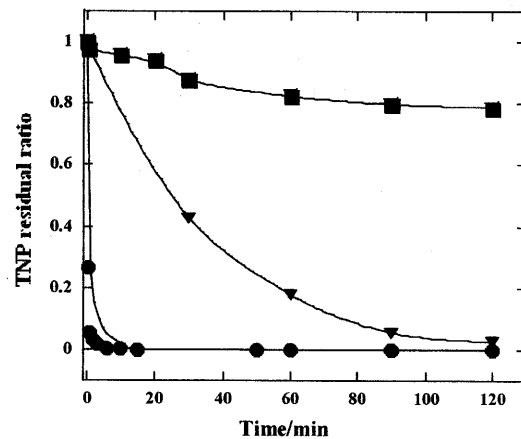


Fig.1 Time history of residual ratio of TNP processed by three methods

● : Fenton reagent($\text{Fe}^{2+}=1\text{mM}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1.95\text{mM}$)
▼ : TiO_2 -photocatalyst, ■ : Bleaching powder
Initial concentration of TNP=0.436mM(100ppm)

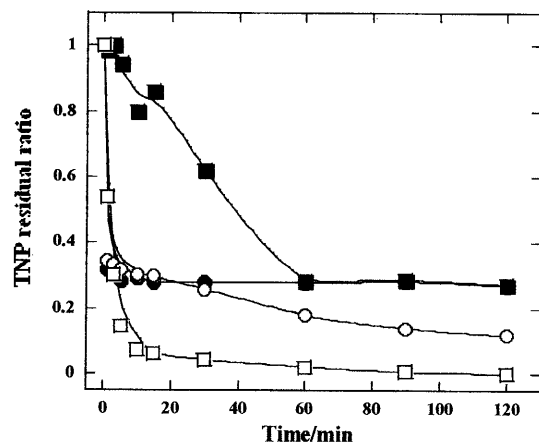
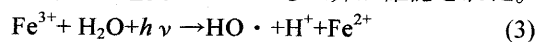


Fig.2 Time history of residual ratio of TNP processed by Fenton and photo-Fenton

●○ : Fe^{2+} , ■□ : Fe^{3+} ;
●■ : Fenton, ○□ : photo-Fenton,
Initial quantity: $\text{H}_2\text{O}_2=0.5\text{mM}$, H_2O_2 , $\text{Fe}^{2+}=\text{Fe}^{3+}=1\text{mM}$,
TNP=0.436mM(100ppm)
UV source 200W high-pressure mercury lamp,

あるためと推測できる。また光を照射することで両鉄イオンを用いた場合でも分解処理効果の上昇が確認された。特に Fe^{3+} を用いた光を照射した場合には分解処理速度についても上昇が確認された。



これは光を照射する事により光を照射しない通常フェントン反応と同時進行で(3)式⁸⁾の反応が進行しているため、 Fe^{2+} を用いた場合では分解率の上昇、

Fe³⁺を用いた場合では分解率と分解速度の上昇が起きたと推測できる。

3.3 フェントン試薬の最適条件

3.3.1 TNPの分解処理

フェントン試薬（鉄イオンとH₂O₂）の比率による分解処理効果を調べる為に鉄イオン濃度を一定としてH₂O₂を変化させた場合のTNP分解率の関係をTable 1に示す。TNPの初期濃度を高くしていった場合でも、フェントン試薬であるH₂O₂濃度を高くしていけばTNPの分解処理が行えることが確認された。またTNPの初期濃度が0.4365mMの場合では鉄イオン濃度=1mMに対しH₂O₂濃度=3mMでTNPはほぼ完全に分解することがわかった。これはFe²⁺及びFe³⁺共に同様の結果を得ることが出来た。

3.3.2 ニトロ基の脱離

次にニトロ化合物の分解としてニトロ基の脱離について実験を行った結果についてTable 2に示す。ニトロ基の脱離においても前述のTable 1の結果と同様にH₂O₂濃度を上昇させることによりニトロ基の脱離率が上昇する結果が得られた。すなわち鉄イオン濃度とH₂O₂濃度が共に1mMの場合は亜硝酸イオンと硝酸イオンの生成が確認され、これは分解処理で生成される理論窒素化合物量の40%~60%であるが、H₂O₂濃度を上昇させていくとほぼ完全にニトロ基が脱離することわかった。そのときの鉄イオンとH₂O₂濃度は1mMと5mMであった。このことからTNPの分解処理に比べH₂O₂必要濃度が高くなっていることがわかった。これは光を照射する光フェントン反応でも同様の結果を得ることが出来た。以上のことから0.436mMのTNPを分解処理してニトロ基の脱離まで行うには鉄イオン1mMに対し5mMのH₂O₂が必要であることがわかり、今後上記の比率でフェントン試薬を調製して実験を行った。

3.4 TNP分解処理過程におけるTOC及び窒素化合物の挙動

鉄イオンとしてFe³⁺を用いて前述で決定したフェントン試薬の比率でTNPを分解処理した場合の時間とTNP残存率及びTOC除去率の挙動をFig.3に、窒素化合物の挙動をFig.4に示す。Fig.3よりフェントン反応だけではTNPを完全に分解処理してもTOCを完全に除去出来ないことがわかった。しかし光を照射する事により処理開始30minでTOCが完全に処理され無機化することがわかった。Fig.4よりTNP分解処理過程で生成される窒素化合物が硝酸イオンと亜硝酸

Table 1 The effect of H₂O₂ concentration on the degradation of TNP by Fenton. (A) Fe²⁺ as a iron ion, (B) Fe³⁺ as a iron ion [Fe²⁺=Fe³⁺=1mM, Reaction time: 60min]

H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	Degradation ratio of TNP			
	Initial concentration of TNP			
	4.365mM	2.182mM	1.091mM	0.436mM
0.5/1	0.214	0.232	0.398	0.721
1/1	0.230	0.456	0.497	0.915
3/1	0.483	0.533	0.880	1.000
5/1	0.620	0.696	0.979	1.000
10/1	0.772	0.968	0.988	1.000
15/1	0.993	0.999	0.999	1.000
20/1	0.999	1.000	0.995	1.000

H ₂ O ₂ /Fe ³⁺	Degradation ratio of TNP			
	Initial concentration of TNP			
	4.365mM	2.182mM	1.091mM	0.436mM
0.5/1	0.071	0.123	0.347	0.652
1/1	0.148	0.275	0.555	0.880
3/1	0.300	0.633	0.949	0.992
5/1	0.348	0.865	1.000	1.000
10/1	0.403	0.966	0.999	1.000
15/1	0.458	0.994	0.999	1.000
20/1	0.489	1.000	0.999	1.000

Table 2 The effect of H₂O₂ concentration production of inorganic nitrogen (A) Fe²⁺ as a iron ion, (B) Fe³⁺ as a iron ion [Fe²⁺=Fe³⁺=1mM, Reaction time: 60min, Initial

H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	Total nitrogen [%]		
	NO ₂ ⁻ mM	NO ₃ ⁻ mM	Total nitrogen [%]
1/1	0.406	0.153	46.6
3/1	0.000	1.132	86.4
5/1	0.000	1.309	100.0
10/1	0.000	1.279	97.7
15/1	0.000	1.309	100.0
20/1	0.000	1.309	100.0

H ₂ O ₂ /Fe ³⁺	Total nitrogen [%]		
	NO ₂ ⁻ mM	NO ₃ ⁻ mM	Total nitrogen [%]
1/1	0.243	0.326	47.5
3/1	0.078	1.169	95.2
5/1	0.000	1.309	100.0
10/1	0.000	1.309	100.0
15/1	0.000	1.309	100.0
20/1	0.000	1.309	100.0

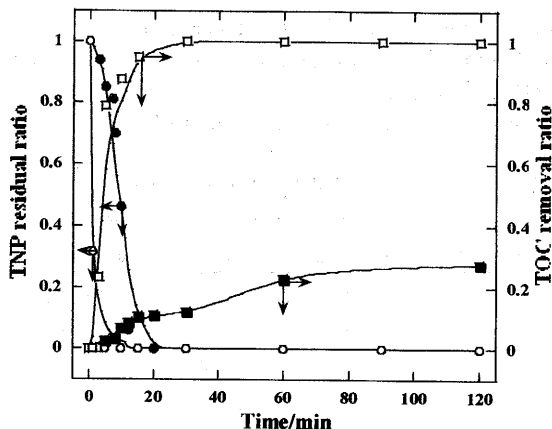


Fig.3 Time history of residual ratio TNP processed by Fenton and photo-Fenton with Fe^{3+}

●○ : TNP, ■□ : TOC,

●■ : Fenton, ○□ : photo-Fenton

Initial concentration: TNP=0.436mM(100ppm), Fe^{3+} =1mM, H_2O_2 =5mM

イオンであることがわかった。フェントン反応の場合では、TNPの分解と共にまず亜硝酸イオンが生成され、生成が極大となり亜硝酸イオンの減少に伴い硝酸イオンの生成が始まることわかった。これは光を照射した場合も同様の挙動が確認出来、反応速度は速くなった。このTOCと窒素化合物の挙動はフェントン試薬に Fe^{2+} を用いた場合も同様の結果を得た。

3.5 結言

フェントン法及び光フェントン法を用いたTNPの湿式分解処理において本研究では次のような結論を得た。

- 1) フェントン反応及び光フェントン反応はTNP、(芳香族ニトロ化合物系)の分解処理に有効である。
- 2) フェントン反応を用いる場合よりも光を照射する光フェントン反応を用いた場合、分解処理効果が高いことがわかった。これは光を照射することにより

$$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{H}^+ + \text{Fe}^{2+}$$
 の反応が起きているためだと推定した。
- 3) フェントン反応だけでは分解除去出来ないTOCも光を照射することでほぼ完全に分解処理ができた。
- 4) TNP=0.436mMを完全分解処理するための最適なフェントン試薬の比率は、鉄イオン： H_2O_2 は

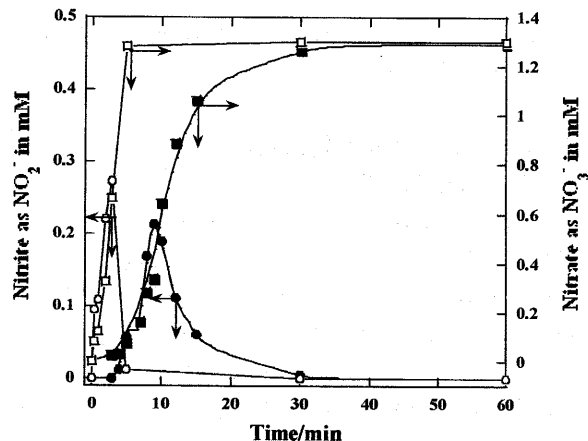


Fig.4 Concentration profiles of nitrite and nitrate ions formed during Fenton and photo-Fenton processes for TNP

●○ : NO_2^- , ■□ : NO_3^-

●■ : Fenton, ○□ : photo-Fenton

Initial concentration: TNP=0.436mM(100ppm), Fe^{3+} =1mM, H_2O_2 =5mM

1mM:5mMでありこの条件下では、ニトロ基の完全脱離が確認されTNPの完全無機化が出来たと推定できる。

参考文献

- 1) 田村昌三, 新井充, 阿久津克明, 「エネルギー物質と安全」, 朝倉書店, p.1, (1999)
- 2) 環境庁環境化学物質研究会編, 「環境化学物質要覧」, 丸善(株), (1992)
- 3) (社)火薬学会, 「火薬分析ハンドブック」, 丸善(株), p.214, (2002)
- 4) 例えば, 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.47-52, (1997)
- 5) Shyh-Fang Kang, The-Hsiu Wang, and Ten-Han-Lin, J.ENVIRON.SCI.HEALTH, A34(4), p.935-950, (1999)
- 6) 例えば, Keiichi Tanaka, Wandee Luesaiwong, and Teruaki Hisanaga, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol.122, p.67-74, (1997)
- 7) C.P.Huang, Chengdi Dong, and Zhanghung Tang, WASTE MANAGEMENT, Vol.13, p.361-377, (1993)
- 8) J.Kiwi, C.Pulgarin, and P.Peringer, Applied Catalysis.B: Environmental, Vol.3, p.335-350, (1994)