

【論文】

## 2,4,6-トリニトロフェノール含有廃液の湿式酸化処理

佐野 洋一\*・荒巻 貴士\*\*・畠中 甫\*\*・來山 斗志彦\*\*・永石 俊幸\*

### Wet oxidation treatment of waste water containing the 2,4,6-trinitrophenol

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

**Abstract;** Wet oxidation treatment of colored 2,4,6-trinitrophenol waste water were studied. As oxidation treatment methods, high-test hypochlorite method, TiO<sub>2</sub> photocatalyst and combined electrolysis method, Fenton method and photo-Fenton method were applied. The waste water was decolorized with these oxidation methods. The nitrophenol waste water was understood for decoloration and the oxidation by all oxidation processing methods. As reaction products, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and aliphatic carboxylic acids were identified. The order of the oxidation potential of these methods is as followed; the photo-Fenton method > TiO<sub>2</sub> photocatalyst and combined electrolysis method > high-test hypochlorite method(pH3) > high-test hypochlorite method(pH12) > Fenton method.

**Keywords;** trinitrophenol, high-test hypochlorite, TiO<sub>2</sub> photocatalyst, photo-Fenton, waste water

#### 1. はじめに

芳香族化合物は使用目的によっては優れた化合物として取り扱われている一方で、これらを含んだ廃液は生物難分解性で毒性が高く、環境に対するリスクには多大なものがある。特にベンゼン、キシレンおよびトルエンなどの化合物は環境汚染物質<sup>1)</sup>として取り扱われており、また PRTR 指定の化合物である<sup>2)</sup>。

火薬や爆薬の原料などはトリニトロトルエンと言ったような芳香族ニトロ化合物が主成分として使用されている。この時、最終物質は洗浄

し得るが、この時洗浄水として使用された水はピンク色または赤黒色に着色しており、処理が必要である。これまでに有機物の酸化処理法としてサラン粉法、電解-光触媒併用法、フェントン法および光フェントン法を用い検討してきた<sup>3)4)5)</sup>。

本研究では水溶性で黄色に着色した 2,4,6-トリニトロフェノール(以下 TNP と略記)廃液の脱色酸化分解処理を上記の 4 つの方法によりおこない、分解反応速度を求め比較検討した。また、フェントン法や光フェントン法は、従来 2 価の鉄イオン(Fe<sup>2+</sup>)を用いる方法でおこなうが、本実験では 3 価の鉄イオン(Fe<sup>3+</sup>)を用いた場合について検討した。

\* 九州産業大学工学部物質生命化学科

\*\*九州産業大学大学院修了生

## 2. 実験

### 2. 1 試料

#### 2. 1. 1 モデル廃液の調製

モデル廃液はトリニトロフェノール(TNP と略記), 和光純薬工業製 特級品を 100ppm に調製し, 使用した。

#### 2. 1. 2 分解試料

廃液の分解試料として①高度サラシ粉(次亜塩素酸カルシウム ( $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ), ②酸化チタン光触媒( $\text{TiO}_2$ )および③フェントン試薬( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ )を用いた。

### 2. 2 実験方法

#### 2. 2. 1 サラシ粉添加による方法

任意の濃度の TNP 廃液に初期 pH を 3 と 12 として任意の量のサラシ粉を添加し, 廃液の脱色と分解をみた。

#### 2. 2. 2 電解-TiO<sub>2</sub>光触媒による方法

任意の濃度の TNP 廃液に  $\text{TiO}_2(2\text{g})$  を添加して 400W 高圧紫外線を照射しながら白金めっきチタン板を陽極, チタン板を陰極とした電極を挿入し, 電流密度  $0.05\text{mA}/\text{cm}^2$  で廃液の脱色と分解をみた。

#### 2. 2. 3 フェントン試薬による方法

任意の濃度の TNP 廃液にフェントン試薬 ( $\text{H}_2\text{O}_2=5\text{mmol}, \text{Fe}^{3+}=1\text{mmol}$ ) を添加した場合とそれに紫外線を照射した場合についての廃液の脱色と分解をみた。

### 2. 3 分析方法

#### 2. 3. 1 分解率の測定

2. 2. 1, 2. 2. 2 および 2. 2. 3 でおこなった酸化処理後の廃液(以下処理水と略記)は日本分光(株)社製の可視紫外分光光度計

V-560(以下 UV と略記)により処理水の吸光度を測定した。

#### 2. 3. 2 全有機炭素濃度の測定

2. 2. 1, 2. 2. 2 および 2. 2. 3 でおこなった酸化処理後の処理水中の全有機炭素濃度(以下 TOC と略記)を(株)アナテック・ヤナコ社製の全有機炭素濃度測定装置 TOC800 により測定した。

#### 2. 3. 4 生成物の測定

2. 2. 2 および 2. 2. 3 でおこなった酸化処理後の処理水中の生成物を日本分光(株)社製高速液体クロマトグラフ 875-UV・880PU(以下 HPLC と略記)により脂肪酸類の測定および日本ダイオネクス(株)社製イオンクロマトグラフ IC25・LC25(以下 IC と略記)により亜硝酸イオン( $\text{NO}_2^-$ )と硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )の測定をした。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 サラシ粉法による TNP 廃液の処理

Fig.1 にサラシ粉を添加したときの pH3 および pH12 の場合の TNP 廃液の分解と TOC 除去率を示す。いずれの pH においても TNP は分解し, TOC も除去されることが得られた。また pH3 は約 20 分の処理で TNP は 100%分解し, TOC 除去率も 120 分の処理で約 80%が得られた。pH12 は 120 分の処理で TNP は約 50%分解され, TOC 除去率も約 50%であった。pH3 は pH12 に比べて非常に分解速度が速く, TOC 除去率もよかった。Fig.2 に有効塩素の存在率と pH の関係を示す。酸性側では  $\text{HClO}$  が多く存在し, pH が塩基性になるにしたがい  $\text{HClO}$  は減少し,  $\text{ClO}^-$  が多く存在していく。同時に TNP 分解の理論値と実験値は  $\text{HClO}$  の存在から  $\text{ClO}^-$  の存在の曲線に沿って TNP の分解が低下することが得られた。このことからサラシ粉法による TNP 廃液の

分解は  $\text{HClO}$  の存在下において分解が速くなると考えられる。一方, 廃液の脱色においても pH3 では脱色するものの pH12 では脱色は観られなかった。

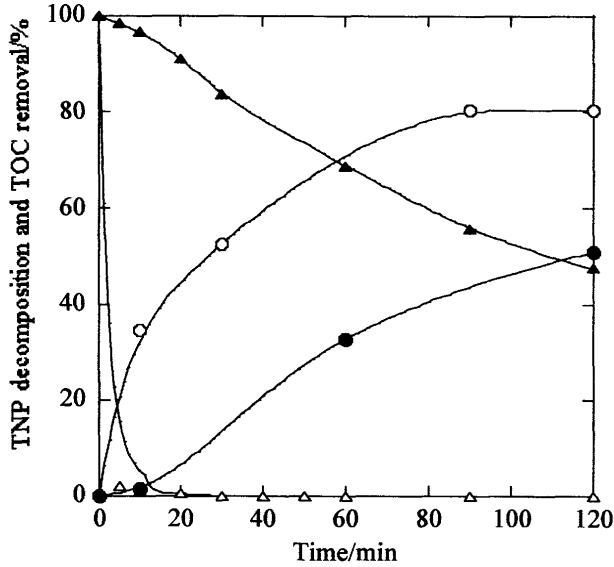


Fig.1 Time history of TNP decomposition(▲,△) and TOC(●,○) removal by high-test hypochlorite method(○△ : pH3, ●▲ : pH12)

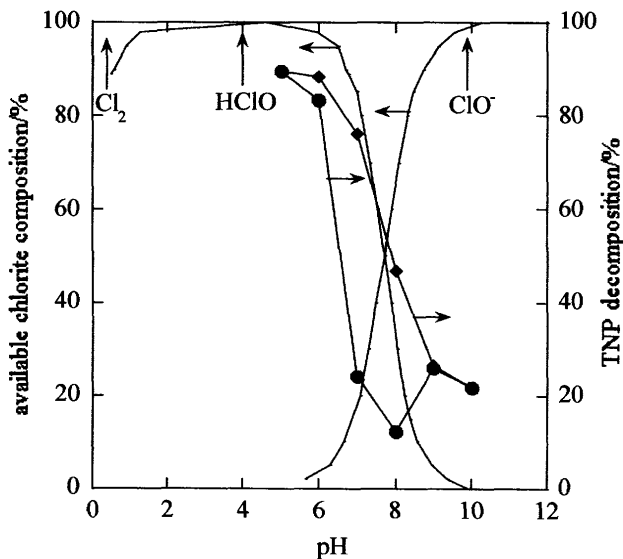


Fig.2 Relationship between the available chlorite composition and pH with TNP waste water (◆ : theoretical value, ● : experimental value)

### 3.2 電解-TiO<sub>2</sub>光触媒法による TNP 廃液の処理

Fig.3 に TiO<sub>2</sub> 光触媒と電気分解を併用した場合の TNP 分解率と TOC 除去率を示す。TNP は 60 分の処理で 100% の分解が得られ, TOC も 60 分の処理で約 90% 除去できた。電気分解または TiO<sub>2</sub> 光触媒単独処理では TNP の分解および TOC の除去に時間がかかるが<sup>6)</sup>, 組み合わせることで相乗的に酸化効果が向上することがわかった。これは, それぞれで生成された酸化活性種 (OH ラジカル等) とお互いに生成した活性種同士の反応によってできた新たな活性種の生成<sup>7)</sup>によって酸化分解速度が向上したとも考えられる。また, 廃液の脱色も単独処理に比べ速く脱色することがわかった。

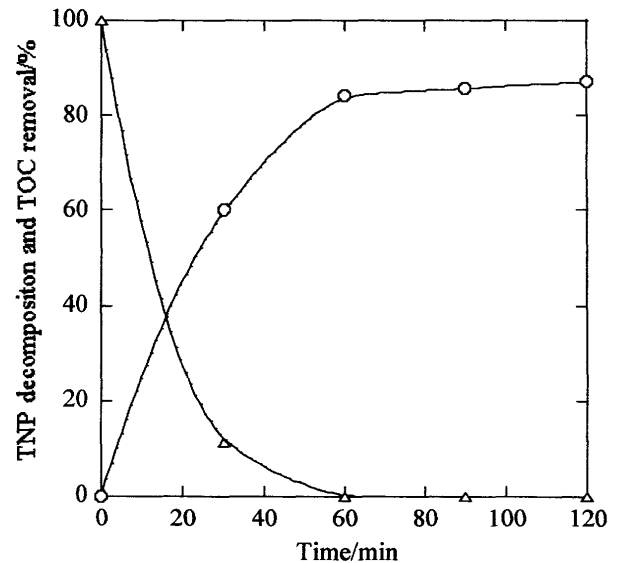


Fig.3 Time history of TNP decomposition(△) and TOC(○) removal by TiO<sub>2</sub> photocatalyst and combined electrolysis method

### 3.3 フェントン法による TNP 廃液の処理

Fig.4 にフェントン法による TNP の分解率と TOC 除去率を示す。TNP は約 30 分の処理で 100% の分解を示した。TOC 除去率は 120 分の処理で約 25% であった。一方, Fig.5 に示した光

フェントン法はわずか 5 分程度の処理時間で TNP は 100% 分解し, TOC も 30 分の処理で 100% の除去率が得られた。フェントン法では TNP は分解できるものの TOC の結果から分解後に生成される物質に対しては酸化速度が遅いことがわかった。また, フェントン法に紫外線を照射した光フェントン法では TOC の結果から分解後に生成される物質に対しても酸化効果があることがわかった。これはフェントン反応では光触媒法同様に主に OH ラジカルの生成によって酸化分解されるものと考えられる。これに紫外線が照射されることで電解-TiO<sub>2</sub>光触媒法と同様に OH ラジカルのほかに HO<sub>2</sub> ラジカルなどの生成や生成された活性種同士の反応によって新たな活性種の生成が酸化効果に起因したものと考えられる。また紫外線の照射によって H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が再度生成されるなどの効果もあると考えられ, 同時に Fe イオンも紫外線によって酸化還元反応をすることも酸化効果に影響を及ぼしているものと考えられる<sup>8)</sup>。

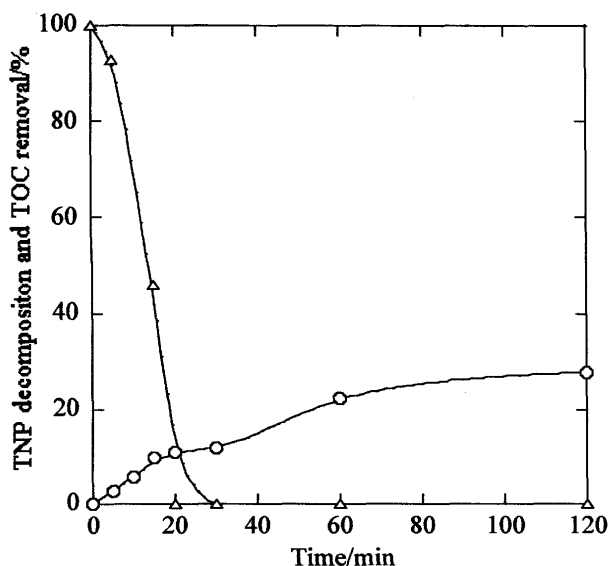


Fig.4 Time history of TNP decomposition(△) and TOC(○) removal by fenton method

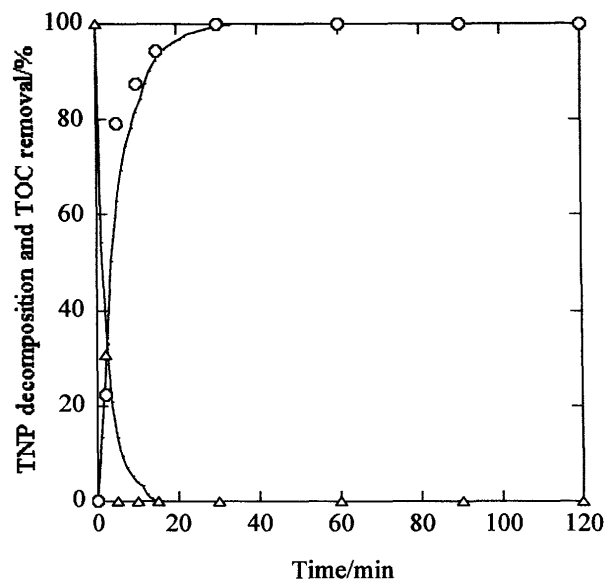


Fig.5 Time history of TNP decomposition(△) and TOC(○) removal by TiO<sub>2</sub> photo-fenton method

一方, フェントン法による脱色効果はフェントン法または光フェントン法のどちらも無色透明となる。但し, 鉄の存在による薄い褐色が観られた。脱色速度は TNP 分解と同じく光フェントン法のほうが速く脱色が観られた。

### 3. 4 各種酸化方法による生成物の確認

Fig.6 にサラシ粉法および電解-TiO<sub>2</sub>光触媒法による NO<sub>2</sub><sup>-</sup>と NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の生成曲線を示す。電解-TiO<sub>2</sub>光触媒法では酸化時間とともに NO<sub>3</sub><sup>-</sup>が生成され, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の生成は見られなかった。TNP が分解されるとともに NO<sub>2</sub><sup>-</sup>が脱離し, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>に酸化されていくものと考えられる。

一方, サラシ粉法は最初 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>が生成され, その後, 約 60 分の酸化後から NO<sub>2</sub><sup>-</sup>が生成された。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は 240 分の処理においても生成量に変化は見られないが, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>は減少していく傾向を示した。NO<sub>2</sub><sup>-</sup>が酸化され NO<sub>3</sub><sup>-</sup>になったものと考えられる。但し, サラシ粉法は Cl<sup>-</sup>が過剰に存在するため, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>や NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の正確な分析に少なからず影響をおよぼしていると考えられる。

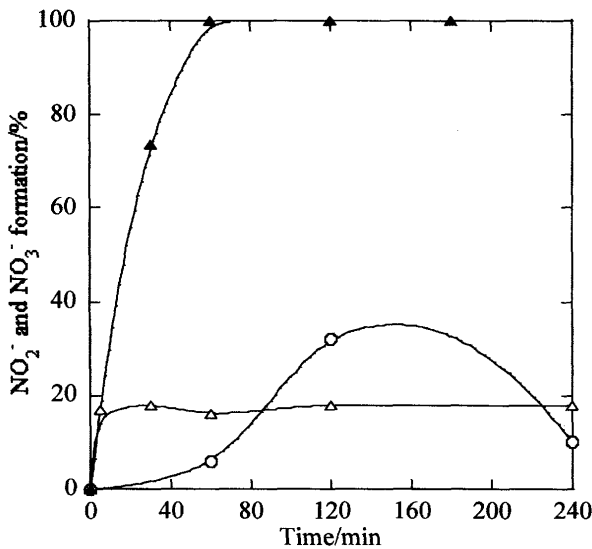


Fig. 6  $\text{NO}_2^-$  (○) and  $\text{NO}_3^-$  (△▲) formation curves of after oxidation treatment by high-test hypochlorite method (○△, pH3) and  $\text{TiO}_2$  photocatalyst and combined electrolysis method (▲)

Fig. 7 にフェントン法および光フェントン法による  $\text{NO}_3^-$  と  $\text{NO}_2^-$  の生成曲線を示す。フェントン法および光フェントン法のどちらも  $\text{NO}_2^-$  と同時に  $\text{NO}_3^-$  の生成が見られた。その後、酸化時間とともに  $\text{NO}_2^-$  は減少し、 $\text{NO}_3^-$  が 100% 生成された。

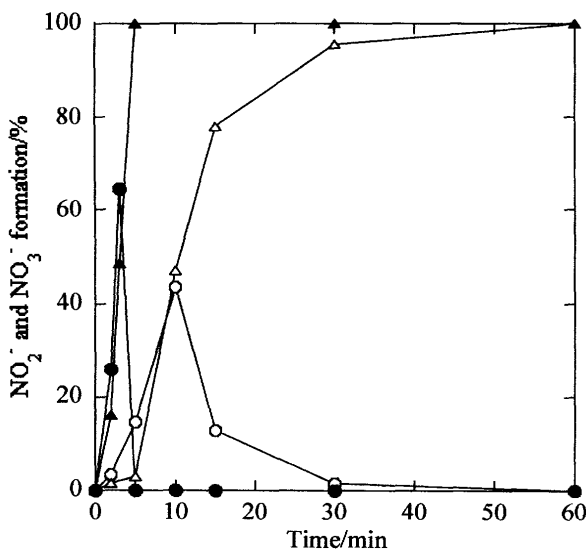


Fig. 7  $\text{NO}_2^-$  (○●) and  $\text{NO}_3^-$  (△▲) formation curves of after fenton method (○△) and photo-fenton method (●▲)

TNP の分解と同時に  $\text{NO}_2^-$  が脱離し、 $\text{NO}_2^-$  が生成され、その後  $\text{NO}_2^-$  は酸化され  $\text{NO}_3^-$  として処理水中に存在しているものと考えられる。また、フェントン法に比べて光フェントン法は  $\text{NO}_2^-$  の生成から減少および  $\text{NO}_3^-$  の生成が Fig. 4, 5 で示したように、TNP の分解の速度と同様に速いことが得られた。

分解生成物として  $\text{NO}_2^-$  や  $\text{NO}_3^-$  のほかに酸化時間による TOC の結果から、有機炭素化合物の存在が考えられる。TNP 廃液をそれぞれの酸化方法によって酸化処理し、処理水中に残存する有機炭素化合物を HPLC で同定した結果、電解- $\text{TiO}_2$  光触媒法や光フェントン法の酸化処理の初期段階またはフェントン法でマロン酸、酒石酸やクエン酸などの長鎖脂肪酸類が多く見られた。その後、長鎖脂肪酸類はさらに酸化分解が進み、シュウ酸、酢酸やギ酸などの低級脂肪酸にまで酸化されることがわかった。これらの低級脂肪酸類も酸化され、 $\text{CO}_2$  や  $\text{H}_2\text{O}$  まで分解されると考えられる。また、サラシ粉法の有機炭素生成物の同定は  $\text{Cl}^-$  の過剰な存在により正確なデータが取れなかった。

### 3. 6 各酸化方法による分解速度の比較

Fig. 8 にサラシ粉法 (pH3 および pH8)、電解- $\text{TiO}_2$  光触媒法、フェントン法および光フェントン法による TOC 除去率から求めた時間と反応速度の関係を示す。反応速度はサラシ粉法の pH3 では  $k=0.016\text{m}^{-1}$ 、サラシ粉法の pH12 では  $k=0.006\text{m}^{-1}$ 、電解- $\text{TiO}_2$  光触媒法は  $k=0.031\text{m}^{-1}$ 、フェントン法は  $k=0.0027\text{m}^{-1}$  および光フェントン法では  $k=0.194\text{m}^{-1}$  となった。サラシ粉法において塩基性側より酸性側で処理をおこなうことで約 6 倍の反応速度であった。一方、フェントン法ではフェントン法に紫外線を照射した光フェントン法がフェントン法の約 72 倍の反応速度が得られた。また、光フェントン法の反応速

度は酸性側でのサラシ粉法の約 12 倍、塩基性側でのさらし粉法の約 32 倍および電解-TiO<sub>2</sub> 光触媒法の約 6 倍の速さが得られた。

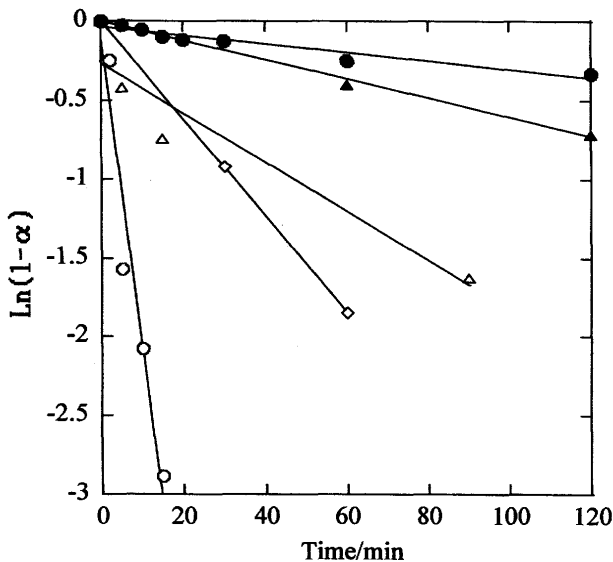


Fig.8 First-order reaction rate of TNP waste water by each oxidation methods  
 (○) : photo-fenton method, (●) : fenton method,  
 (◇) : TiO<sub>2</sub> photocatalyst and combined electrolysis method, (△) : high-test hypochlorite method (pH3), (▲) : high-test hypochlorite method (pH12)

これらの結果から TNP 廃液の酸化法としては光フェントン法>電解-TiO<sub>2</sub>光触媒法>サラシ粉法(pH3)>サラシ粉法(pH12)>フェントン法の順で酸化分解が速くなることがわかった。但し、この場合 TOC から求めた反応速度であるので TNP と処理水中に生成された脂肪酸類の両方における分解速度の結果であり、TNP 自体の分解速度においては、例えば Fig.1 と Fig.4 からサラシ粉法(pH12)とフェントン法を比較するとフェントン法が非常に速い事が言える。また、サラシ粉法は有効塩素が酸化分解に寄与し、特に酸性側で多く存在する HClO が有機物に対しての酸化能力が優れていると考えられる。一方、フェントン法は OH ラジカルによる酸化分解が主となっておこなわれるが、フェントン法では

生成物である脂肪酸類の酸化には時間がかかる。しかし、フェントン法に紫外線を照射することで電解-TiO<sub>2</sub>光触媒法同様に単独で生成される活性種のほかに電解法や紫外線などの新たなエネルギーが組み合わせられ、既存の活性種のほかに多くの活性種または新たな活性種を生成することができ、TNP の分解と合わせて生成物の酸化分解速度や酸化効率が向上したものと考えられる。

#### 4. まとめ

- ①サラシ粉法、電解-TiO<sub>2</sub>光触媒法、フェントン法および光フェントン法により TNP 廃液は分解できることがわかった。
- ②サラシ粉法による TNP 廃液の処理は酸性側で酸化効率が向上することがわかった。
- ③生成物は NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>および脂肪酸類が確認された。
- ④TNP 廃液の酸化効果は光フェントン法>電解-TiO<sub>2</sub>光触媒法>サラシ粉法(pH3)>サラシ粉法(pH12)>フェントン法の順となった。

#### 5. 参考文献

- 1) 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
- 2) 環境庁保健環境安全課、「PRTR パイロット事業中間報告」, 1998
- 3) 佐野洋一, 九州産業大学研究報告, (2002)
- 4) 佐野洋一, 水処理技術, (2006)
- 5) 荒巻貴士, 九州産業大学研究報告, (2008)
- 6) 佐野洋一, 日本化学会誌, No.12, (2001)
- 7) 佐野洋一, 日本化学会誌, No.1, (2002)
- 8) 来山斗志彦, 九州産業大学研究報告, (2006)