

TiO₂光触媒による TNT 廃液の処理 (I)

佐野洋一*, 西 頭一*, 松本 勝*
吉永俊一*, 永石俊幸*

褐色を帯びた TNT 廃液に TiO₂ 光触媒存在下で紫外線を照射して、脱色過程を可視・紫外分光分析、赤外分光分析、高速液体クロマトグラフによる生成物の定性分析などによって検討した。その結果、TiO₂ 存在下で紫外線を照射すれば廃液の褐色は脱色されることが分かった。廃液の褐色は TNT に光が当たり、転位物質のオキシム誘導体が生成するため、TiO₂ 存在下で紫外線を照射すれば電子と正孔が生じ、さらに活性酸素が生成してオキシム誘導体が酸化されて π 結合の切断と π 共役系の崩壊が起こり脱色が進むものと推測された。反応生成物として、亜硝酸イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオンやシュウ酸、マロン酸及び酒石酸などの脂肪族カルボン酸が確認された。これらの物質は最終的には炭酸ガス、水および窒素ガスに酸化されていくものと思われる。

1. 序 論

トリニトロトルエン(以下 TNT と略記)は衝撃等に対して比較的鈍感である。吸湿性もなく、水への溶解度は 20℃ で 0.013 g¹⁾ と難溶であり金属と作用することもなく、自然分解も認められず、安定な化合物として知られている^{2), 3)}。

しかし TNT は高性能爆薬であり、適当な方法で起爆すれば強烈な威力を発揮するので、軍用および産業用火薬として広く使用されている⁴⁾。

このように製品としては優れた特性を持っているが、TNT 製造中または TNT 爆薬の装填、組立などの工程で生成される廃水は褐色を帯びている。

また、欧米各国では軍縮により兵器等の解体に伴う爆薬の処理の際に TNT を含んだ廃水の処理が問題になっている⁵⁾。処理技術としては濃縮法と分解法が挙げられる⁶⁾。濃縮法として活性炭による吸着、溶媒抽出および界面活性剤処理などが知られているが、最終処理法にはなり得ない。

分解法としてはオゾンや他の酸化剤を併用した紫外線照射法と焼却法が挙げられる。紫外線照射法が有力であるが、コスト的な問題が残っている。また、この廃水の処理法として、本誌にポルフィリン-メタル還元触媒法が最近報告された⁷⁾。この方法は論文の結

論に述べてあるように、生物学的処理や活性炭吸着処理の前段階の処理に適しているようで、最終処理を目的としたものではない。

近年、有害廃液の酸化分解処理法として光触媒法^{8)~10)}が注目されている。本実験では微量の TNT を含んだ褐色廃液の処理に紫外線照射法を用い、従来のオゾン等の酸化剤を使う代わりに TiO₂ 光触媒を使って実験をおこない、いくつかの知見を得たので報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

1 l の蒸留水に TNT を 400 mg 懸濁させて、波長 360 nm の 400 W 高圧水銀ランプで紫外線を 30 分間照射すると水溶液が褐色になる。これをろ過して、TNT を含んだ褐色溶液をモデル廃液とした。太陽光を用いても同じ褐色の溶液が得られることは予備実験で確かめられている。

TiO₂ 触媒として、富士チタン工業(株)より提供の粉末状アナターゼ型(商品名 TP-2)を使った。

2.2 実験方法

モデル廃液 25 ml を外径 25 mm、長さ 150 mm の石英試験管にとり、これに TiO₂ を 0.1 g 加え、Fig. 1 に示す実験装置で紫外線を一定時間照射した。紫外線は Nikko Seiki Works 製の 400 W 高圧水銀ランプを用いた。

なお比較のために TiO₂ を添加していないモデル廃液についても紫外線を照射した。

1996年7月3日受理

*九州産業大学工学部

〒813 福岡市東区松香台2-3-1

TEL 092-673-5662

FAX 092-673-5699

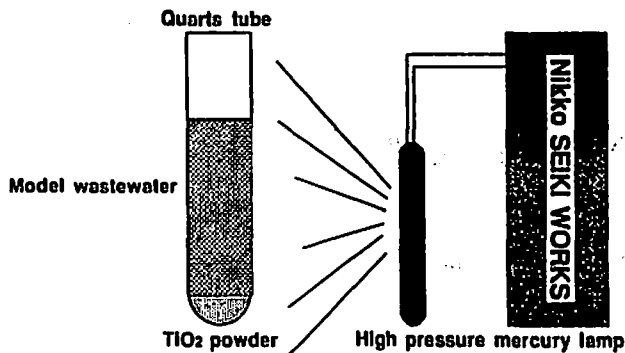


Fig. 1 Experimental apparatus for irradiation with ultraviolet ray

2.3 紫外線照射後のモデル廃液の色の観察

TiO₂添加と無添加のモデル廃液に紫外線を一定時間照射した後の溶液(以下処理水と略記)の色を観察し、カメラにより記録した。

2.4 紫外線照射したモデル廃液の分析

2.4.1 可視・紫外分光分析

処理水をメンブランフィルター(Advantec 0.45 μm)でろ過した後、蒸留水で10倍に希釈して、日本分光製可視・紫外分光光度計(UVIDEC-610C, 分解能±0.004 ABS, ±0.3 nm/以下UVと略記)で吸収スペクトルを測定した。

2.4.2 生成物の確認と全有機炭素測定

5時間紫外線を照射した処理水をメンブランフィルター(Advantec 0.45 μm)でろ過した後、蒸留水で10倍に希釈して、日本分光製の高速度液体クロマトグラフ(875 UV, 880 PU, 分解能±0.00005 ABS)でカラムとしてODS2(GL Science Inc.)を使用し、試料注入量10 μlで内部標準添加法により、生成物の定性分析をおこなった。

さらに同処理水を湯浴上で蒸発乾固して、日本分光製のFT-IR(FT/IR-5000)と日立製作所製のNMR(R-24B)により固体残留物の定性分析をおこなった。

また処理水中の全有機炭素を島津製作所製の全有機炭素測定装置(TOC-500, 精度±3%)により求めた。

2.4.3 亜硝酸イオン、硝酸イオン等の分析

処理水をメンブランフィルター(Advantec 0.45 μm)でろ過し、Waters社製のイオンクロマトグラフ(431 Conductivity Detector, 精度0.1%)により亜硝酸イオン(NO₂⁻)と硝酸イオン(NO₃⁻)およびアンモニウムイオン(NH₄⁺)の定量分析をおこなった。検量線は0~10 ppmの範囲で作成し、そのときの相関係数は0.8であった。

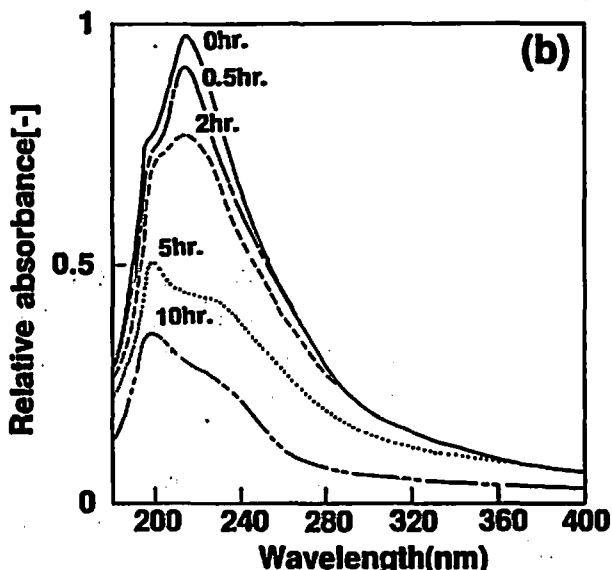
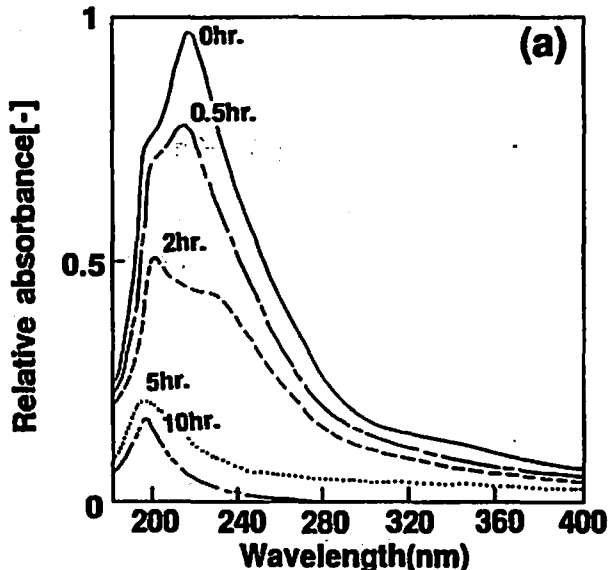


Fig. 2 Absorption spectra of TNT wastes solution irradiated with UV ray for various times with TiO₂ (a) and without TiO₂ (b)

2.5 TiO₂の熱分析と吸着物質の確認

処理水をろ過してTiO₂を分離し、室温にて自然乾燥させた。このTiO₂粉末約10mgを採り、DSC測定は理学電機社製(Thermal Analysis Station TAS-100)で、TG測定はセイコー電子社製(SEIKO-SSC 5000)より熱分析をおこなった。また、このTiO₂を約5mg精秤し、パーキンエルマー社製の元素分析装置(Perkinelmer CHNS/O Analyzer 2400, 誤差0.2%以下)により、炭素量を測定した。

なお、各測定とも3回以上の分析を行い、測定精度内で再現性が得られることを確認した。

3. 結果および考察

3.1 処理水の色の変化

TiO₂を添加していない溶液では、紫外線を10時間

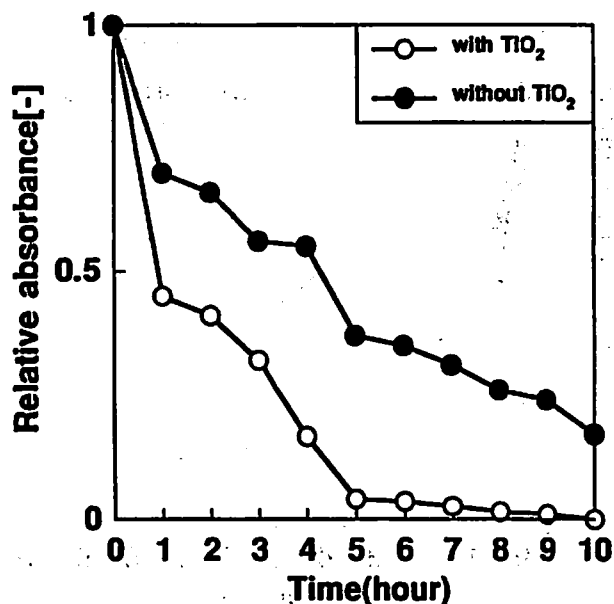


Fig. 3 Absorbance of TNT wastes solution at 225 nm as a function of irradiation time

照射しても目視観察では色の変化はなく、照射前の褐色のままであった。TiO₂を添加して紫外線を照射すると照射時間とともに色が徐々に薄くなっていき、9時間後には透明になった。これよりTiO₂の光触媒作用で褐色の物質が分解されたことがわかる。

3.2 処理水のUV吸光度変化

TiO₂を添加したモデル廃液に一定時間紫外線を照射してUV吸光度変化を測定した結果をFig. 2 (a)に示す。モデル廃液では195 nmおよび225 nmに吸収が見られる。3.1の結果から225 nmの吸光度は照射時間とともに小さくなっていることから、TNTの転位物質であるオキシム誘導体のものであると推測される¹¹⁾。一方、195 nmの吸光度は225 nmのものに比べて大きくなっていることから、分解生成物の吸収と言える。また吸光度は照射時間とともに小さくなっているため、この段階での分解生成物もさらに別の物質に変化していると思われる。比較のためにTiO₂無添加の場合の結果をFig. 2 (b)に示す。照射時間が長くなれば吸収ピークの高さは全体的に減少していくが、225 nmの吸光度はまだ残っている。195 nmの吸光度もTiO₂添加の場合と比べて大きいので中間分解生成物の分解も遅いと推測される。

Fig. 3にTiO₂を加えた場合と加えない場合とで、照射時間と225 nmの吸光度の関係を示す。TiO₂添加では照射時間とともに吸光度は急激に小さくなっており、5時間ではほぼ0になった。

それに対して、TiO₂無添加では時間とともに減少はするが、10時間たっても吸光度は0になっていない

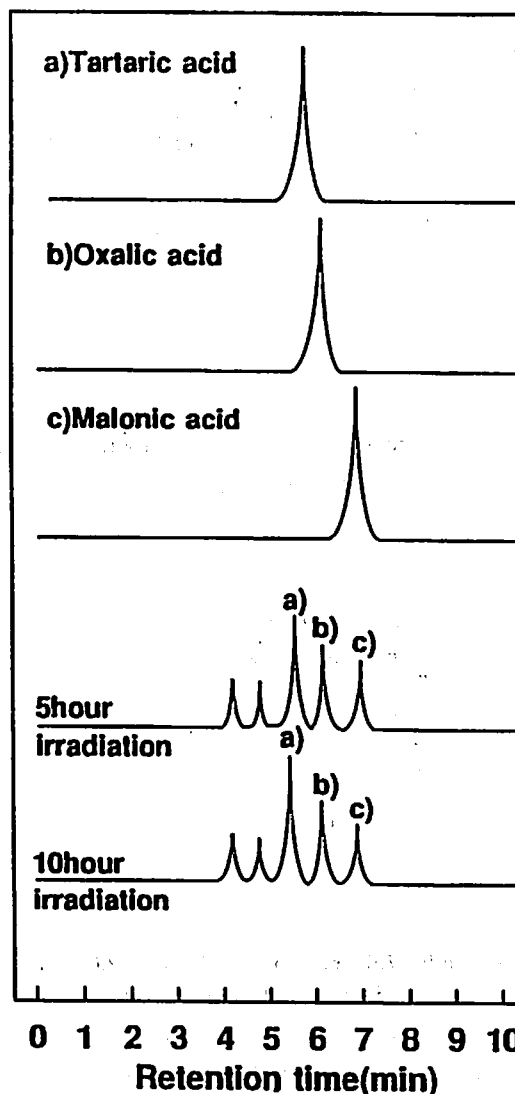


Fig. 4 HP-LC chromatogram of TNT wastes solution after 5 and 10 hours irradiation

い。これは着色していることを示す。

3.3 生成物の確認

Fig. 4に高速液体クロマトグラフィーの測定結果を示す。基準物質との照合により、酒石酸、マロン酸やシュウ酸など脂肪族カルボン酸が確認された。図には紫外線照射5時間と10時間の試料のクロマトグラムを基準物質のそれとともに示しているが、定量結果ではないのでその増減はピークの高さの比較から判断できない。

また、Fig. 5 (a), (b)にモデル廃液にTiO₂を添加した場合と、無添加の場合で、紫外線を5時間照射した後、ろ液を蒸発乾固して得た固形の蒸発残留物のFT-IRとNMRスペクトルの測定結果をそれぞれ示す。比較のために一点鎖線で紫外線照射をしていないモデル廃液の結果も示す。

紫外線照射をしていないモデル廃液ではTNT由来

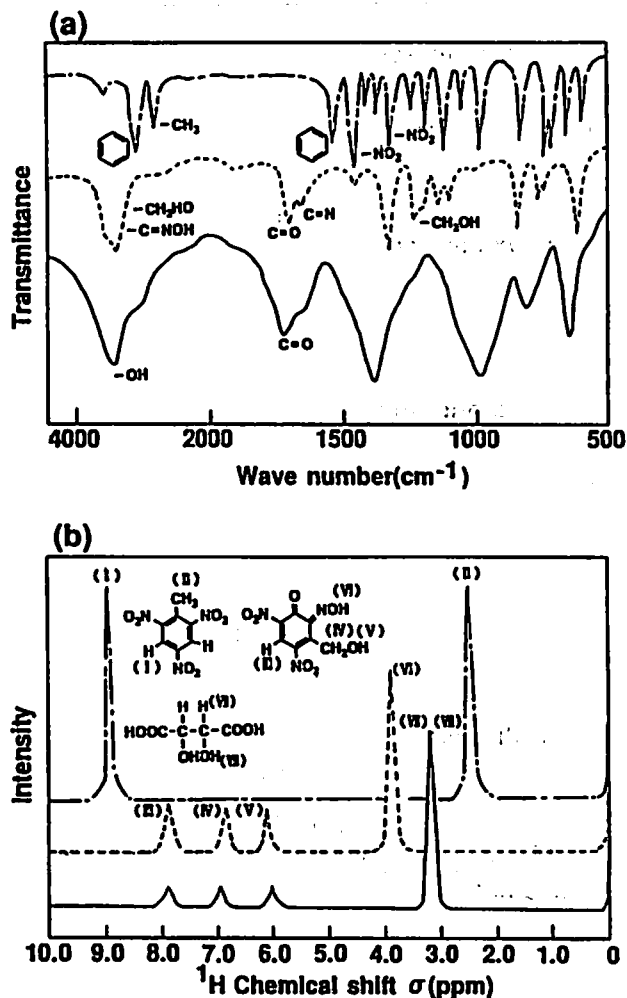


Fig. 5 IR spectra(a) and NMR spectra(b) of TNT wastes solution irradiated with UV ray for 5 hours. Solid line: original TNT wastes solution, dotted line: irradiation without TiO_2 , thick line: irradiation with TiO_2

の吸収ピークしか認められない。(a),(b)両図から TiO_2 無添加では、TNTの吸収ピークは消えているが、3.2で述べたオキシム誘導体に起因する吸収ピークが見られる。 TiO_2 存在下では吸収ピークは脂肪族カルボン酸由来のものが認められ、Fig. 2の結果と一致する。これより TiO_2 存在下で紫外線照射をすれば、TNTのメチル基が酸化され、ベンゼン環は完全に解離し、オキシム誘導体となり、更にカルボン酸にまで酸化されていったといえる。

Fig. 6に全有機炭素(TOC)の測定結果を示す。 TiO_2 添加、無添加の場合のいずれも全有機炭素は紫外線照射時間が長くなると減少していく。 TiO_2 を添加したときがTOCの減少は速く、大きい。添加していない場合も減少しているが、これは紫外線の出力が400 Wと大きいため、溶液中の溶存炭素がオゾン化したために¹²⁾酸化が徐々に進んでいったためである⁶⁾。

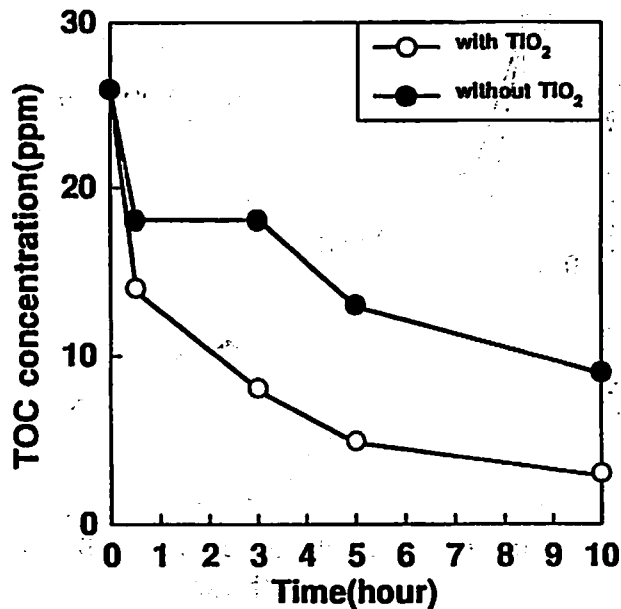


Fig. 6 Total organic carbon concentration of TNT wastes solution as a function of irradiation time

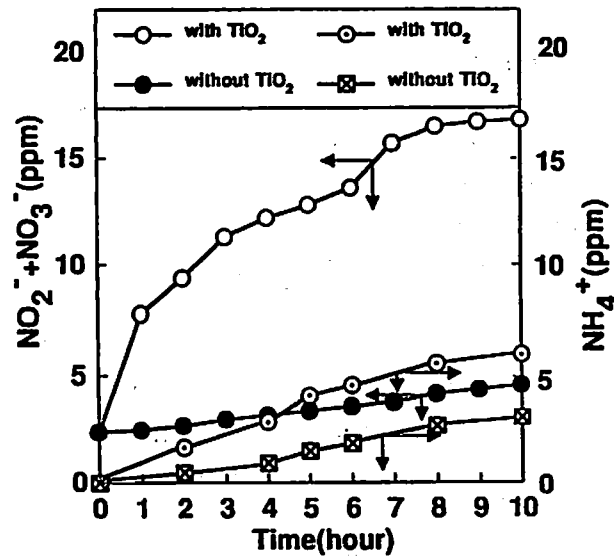


Fig. 7 Nitrite, nitrate and ammonium ions of TNT wastes solution as a function of irradiation time with ion chromatography

3.4 NO_2^- , NO_3^- および NH_4^+ の分析

Fig. 7にイオンクロマトグラフによる分析結果を示す。硝酸イオン、亜硝酸イオンおよびアンモニウムイオンが認められた。 TiO_2 を添加していない試料にも各イオンの存在が認められるが、添加した試料の方が量は多く、時間とともに発生量が増加している。モデル廃液中に最初から存在した窒素分と比較すると、かなり減少している。残りの窒素は、窒素ガスあるいはアンモニアガスとして溶液から気相へ散逸していったものと推測される。

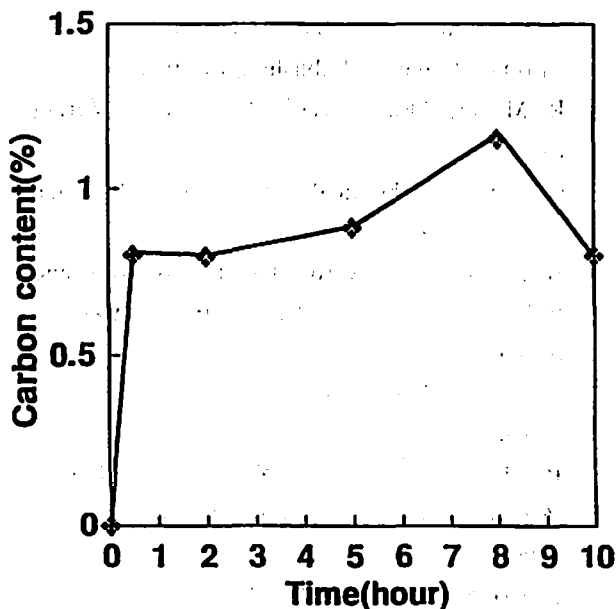


Fig. 8 Carbon content of TiO_2 exposed to UV radiation in TNT wastes solution as a function of irradiation time

これらのイオンは TNT のニトロ基の窒素に由来するが、紫外線照射下でベンゼン環が解離して、ニトロ基による酸化還元反応が TiO_2 触媒表面でどんなスキームによって起こっているかについては、複雑であるため今後の課題である。

3.5 TiO_2 の元素分析と熱分析

TiO_2 存在下でモデル廃液に一定時間紫外線を照射した後にろ過した TiO_2 は褐色を呈していた。そこでこの TiO_2 の元素分析を行い炭素量を測定した結果を Fig. 8 に示す。照射後炭素量は急激に増加して、それ以後飽和に達している。これは、TNT の脱色反応において、まず、 TiO_2 表面にオキシム誘導体と考えられる着色物質が速やかに吸着され、逐次酸化分解され脱色が進むことを示す。吸着過程は吸着量が飽和状態を示していることから分解速度に比べて速いことがわかる。

Fig. 9 に TiO_2 存在下でモデル廃液に 5 時間紫外線を照射した後に、ろ過して空気中で乾燥した TiO_2 の熱分析の結果を示す。常温から TG は減少しているが、これは空気中での乾燥では完全に付着水分が脱離していないためである。DSC の結果によると本物質は 170 °C 付近から発熱を開始して 400 °C で終了している。これに対応して TG の減少も見られる。これは TiO_2 表面に吸着しているオキシム誘導体の燃焼と考えられる。

従って、元素分析の結果と TG の減少率から計算してオキシム誘導体が TiO_2 表面に約 3 % 程度吸着していると予想される。

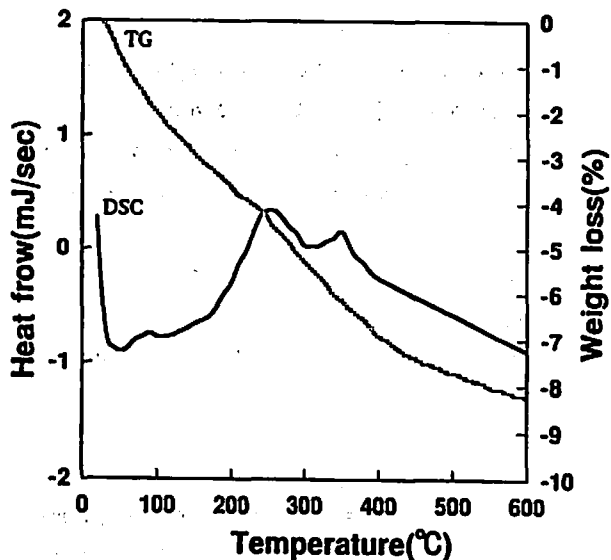


Fig. 9 DSC and TG curves of TiO_2 exposed to 5 hours UV radiation in TNT wastes solution

3.6 脱色の機構

TNT は製造時に紫外線を受けると分子内酸化還元反応により π 電子共役系の化合物のオキシム誘導体が生成する。これは Fig. 5 (a) から TNT 由来のオキシム誘導体に置換しているカルボニル基と考えられる吸収が 1700 cm^{-1} 付近に見られ、また、オキシム基の $-\text{C}=\text{NOH}$ の吸収が 3000 cm^{-1} 付近に認められることより分かる。モデル廃液が赤褐色を呈するのは、キノン物質が溶媒に溶解することで褐色を示すことに由来する¹⁾。Fig. 8 の元素分析結果において炭素量が初期段階で急激に増加して飽和になっていることから、脱色過程は最初オキシム誘導体が TiO_2 表面に速やかに吸着されていくことから始まる。 TiO_2 に紫外線を照射することにより TiO_2 内に生成した正孔、電子及びヒドロキシルラジカルあるいは活性酸素¹³⁾ により吸着しているオキシム誘導体の π 共役系の二重結合の開裂とニトロ基やオキシム基の脱離が起こり、更に脂肪酸への酸化反応が進行していくと考えられる。これは Fig. 2 のオキシム誘導体の吸収である 225 nm の吸光度が減少していること、Fig. 6 から TOC が時間とともに減少していること、Fig. 7 の亜硝酸イオンや硝酸イオンやアンモニウムイオンが認められたことおよび Fig. 4 の液体クロマトグラムから脂肪酸類の生成が認められたことと一致する。このような過程を経て溶液の色が逐次薄くなり最終的に脱色されると考えられる。

4. 結論

TNT 廃液の処理を TiO_2 光触媒を用いて行った。その結果次のことが明らかになった。

- 1) TiO_2 触媒存在下で紫外線を照射することにより

TNT廃液の色は脱色される。

- 2) TNT廃液の着色はTNTの転位物質であるオキシム誘導体による。脱色は紫外線照射されたTiO₂から電子と正孔が生じ更に活性酸素が生成して、表面に吸着されたオキシム誘導体を酸化分解することによりおこる。
- 3) 生成物としてマロン酸、シュウ酸や酒石酸などの脂肪族カルボン酸が確認された。これらの化合物も更に酸化される。窒素分は、亜硝酸イオン、硝酸イオンおよびアンモニアなどに変化していることが確認された。

謝 辞

本研究をまとめるにあたり、九州工業大学名誉教授長田英世先生および中国化薬(株)の北島英二氏には貴重な提案をいただきました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) 化学大辞典編集委員会,「化学大辞典」, 6, p 496, (1972), 共立出版
- 2) T. Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives", 1, 306 (1984), Pergamon Press Ltd.

- 3) K. O. Brauer, "Handbook of Pyrotechnics", 31 (1974), Chemical Publishing Co. Inc.
- 4) R. Meyer, "Explosives", 292 (1977), Verlag Chemie
- 5) CP Staff, "Chemical Processing", October 1983, 24 (1983)
- 6) B. Fedoroff, "Encyclopedia of Explosives and Related Items", 9, T 277 (1980), Picatinny Arsenal
- 7) 禹仁成, 黄明煥, 趙禎国, 火薬学会誌, 57, 71 (1996)
- 8) 橋本和仁, 藤嶋昭, 用水と廃水, 36, 6 (1994)
- 9) 橋本和仁, 藤嶋昭, 化学装置, 1994年4月号, 1 (1994)
- 10) 佐藤真理, 表面, 28, 427 (1990)
- 11) 安楽幸一, 用水と廃水, 28, 504 (1986)
- 12) 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋, 「理化学辞典」第4版, p 180 (1987), 岩波書店
- 13) 清野学, 「酸化チタン—物性と応用技術」, p 175 (1993) 技報堂

Disposal of TNT wastes with TiO₂ photocatalyst powder under UV radiation (I)

by Youichi SANO*, Ken-ichi NISHI*, Masaru MATSUMOTO*
Shun-ichi YOSHINAGA* and Toshiyuki NAGAISHI*

Brown TNT contained wastes solution was exposed to ultraviolet radiation (UV) with TiO₂ photocatalyst powder to study the decolorization process by means of UV spectrum analysis, FT-IR spectrum analysis and the product analysis with high pressure liquid chromatography. The TNT wastes was decolorized by exposition to UV radiation with TiO₂ photocatalyst powder. It was deduced that oxim derivative was produced and the wastes solution became brown when TNT was exposed to UV radiation. Under UV irradiation with TiO₂ photocatalyst powder, electrons and holes were produced and successively produced active oxygen. Oxim derivative was oxidized by active oxygen and pie bond cleavage as well as pie conjugated system destruction occurred. Consequently, brown TNT contained wastes solution was decolorized. As reaction products, nitrate ions, nitrite ions, ammonium ions and aliphatic carboxylic acids like malonic acid, tartaric acid and oxalic acid, were determined. These products are considered to be oxidized to carbon dioxide, water and nitrogen as final products.

(*Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University, 2-3-1 Matsuka-dai, Hikashi-ku, Fukuoka 813, JAPAN)