

## ポルフィリン-メタル触媒によるTNT廃水の処理

禹 仁成\*, 黄 明煥\*\*, 趙 禎国\*\*\*

TNTの製造中に生成される廃水は、生物、土壌等に有害な影響を及ぼし、環境破壊等の原因になる。このような背景から、TNT廃水を処理する一つの試みとして、ここではポルフィリン-メタル還元触媒によるTNT廃水の処理効果について、回分式と連続工程を用いて調べた。

連続工程では、ポルフィリン触媒による還元を、バックドベッド反応器を使用して実験した。反応器の中には、 $\text{Co}^{3+}$ -含浸ヘマトポルフィリンIX-2、4-ジスルホン酸を、ジエチルアミノエチルで表面被覆したガラスビーズで充填し、その処理効果を測定した。また、比較試験のために、ジエチルアミノエチルで表面被覆したガラスビーズだけを充填した反応器を用い、その処理効果についても調べた。

その結果、100時間の試験を行ったとき、ガラスビーズに含浸されたポルフィリンの状態によって、触媒としての活性が変化したものの、ポルフィリン還元触媒によって、TNTのニトロ置換体がアミノ置換体として除去された。すなわち、ここで試みたポルフィリン-メタル還元触媒による処理方法は、TNT廃水の処理に有効であることが判明し、この処理方法を、現在実施されている生化学的処理、炭素吸着処理等の前処理に適用すれば、さらにより処理効果が期待できる見通しを得た。

## 1. はじめに

TNTの製造中に生成される廃水には2種類がある。一つは、TNTの製造工程中（非対称TNTを亜硫酸ナトリウム水溶液で洗浄、除去する工程）に生成される「レッドウォーター (Red Water)」である。他の一つは、製造されたTNT爆薬の取扱工程中（装填、組立、充填等）に生成される「ピンクウォーター (Pink Water)」である。これらのレッドウォーター及びピンクウォーターとも、その主成分はTNTであるため、廃水にあたっては環境基準を満たさねばならず、深刻な処理問題をかかえている。

TNTは常温の水に100mg/l程度溶解し<sup>1)</sup>、その水溶液は、紫外光や日光に暴露されて、着色した複合体が形成されるまでの間は無色である。しかし、2~3mg/lのTNT水溶液は、魚貝類に有毒<sup>2)</sup>であり、人間に対しても肝障害や貧血症等<sup>3)</sup>の原因になることがある。また、TNTは突然変異の誘発原因<sup>4)</sup>ともなる。このように、TNT廃水を自然界へ流出すると、また、火薬工場で使用した廃水及びそれに関連する有害な化学物質を流出すると、水中生物群<sup>5)</sup>や土壌中の微生物<sup>6)</sup>等に大きな影響を及ぼすため、今や、有害物質の除去が緊急の課題になっている。

現在、レッドウォーターは焼却法によって、また、ピンクウォーターは、主として活性炭吸着法によって処理されている。しかし、活性炭吸着法は、TNTの除去に優れた効果があるものの、使用した活性炭の再生が非常に困難である。また、TNTの濃度が総吸着剤の8wt.%を超えると、活性炭の加熱再生時に爆発の危険性<sup>7)</sup>がある。したがって、TNTの処理に使用した活性炭を安全に再生するには、活性炭による吸着処理の前段階として、TNTのさらなる除去処理が必要である。

最近、処理方法の新しい試みとして、ポルフィリ

1995年12月13日受理

\*仁川大学校工科大学安全工学科

大韓民国仁川市南区道禾洞177

TEL +82-32-760-8292

FAX +82-32-765-4216

\*\*国立技術品質院機械電気部

大韓民国果川市中央洞2

TEL +82-2-503-7977

FAX +82-2-507-1923

\*\*\*韓国エネルギー管理公団国際協力部

大韓民国ソウル市瑞草区瑞草3洞1467-3

TEL +82-2-520-0151

FAX +82-2-525-0630

ンを媒体としたハロゲン化脂肪族炭化水素等の処理<sup>8)</sup>  
<sup>9)</sup>が提案され、ポルフィリン-メタル複合体を媒体  
として、いろいろな有害物質の処理に関する研究が行  
われている。たとえば、Wade等<sup>10)</sup>は、アルキルハロ  
ゲン化合物、過酸化水素、キノロン類、ニトロ及びニトロ  
ソ化合物等が、 $Fe^{2+}$ -含浸デューテロ (Deutero)  
ポルフィリンの酸化に効力のあることを見出した。また、  
Schwarzenbach等<sup>11)</sup>は、 $Fe^{2+}$ -含浸ポルフィリン  
類によるニトロベンゼン及びニトロフェノールの水  
溶液の還元、ならびに $Co^{3+}$ -含浸ヘマトポルフィリン  
によるニトロトルエン類の硫化水素をはじめとする  
種々の還元剤を用いた還元について研究し、その成果  
を報告している。しかし、ポルフィリンの触媒反応に  
関するこれらの研究は、回分式反応だけに限られてお  
り、連続工程での反応に関する研究は、ほとんど行わ  
れていない。

以上のような背景から、本研究は、TNT廃水の処  
理効果について、前処理としての効果についても調べ  
る目的で、ポルフィリンを使用したTNTの還元を、  
回分式及び連続工程での反応を用いて調べてみた。そ  
の結果、毒性の強いTNTを微生物による分解可能な  
までに、また、爆発の危険性があるTNTを、爆発の  
危険性のないトリアミノトルエンに転換できる結果を  
得たので、ここに報告する。

## 2. 実験

### 2.1 試料

実験に使用した試料は、Chem Service (West  
Chester, PA) より購入した4-ニトロトルエンと2,4,  
6-トリニトロトルエンの標準溶液 (50~100mg/l)、  
Sigma Chemical Co. (St. Louis, MO) より購入した  
ジチオスレイトール (DTT)、及びPorphyrin Pro-  
ducts Inc. (Logan, UT) より購入した $Co^{3+}$ -含浸ヘ  
マトポルフィリンと $Co^{3+}$ -含浸デューテロポルフィ  
リンIX-2、4-ジスルホン酸である。

また、ジエチルアミノエチル (DEAE) で表面被覆  
されたガラスビーズ (粒径: 120~200 $\mu$ m, 比表面積:  
88.1 $m^2/g$ , 平均気孔径: 24.2 $\mu$ m, 気孔体積: 0.96 $ml/g$ )  
は、Controlled Pore Glass Inc. (Fair Field, NJ)  
より購入したものを使用した。

### 2.2 実験方法

TNTの回分式反応での還元は、 $Co^{3+}$ -含浸ヘマト  
ポルフィリンを用いて次の方法で行った。

pH9.0の100mM 2-アミノ-2-(ヒドロキシメチル)-  
1,3-プロパンジオール/塩酸の緩衝溶液に対  
して、 $Co^{3+}$ -含浸ヘマトポルフィリン (0.17mM) と  
TNT (0.308mM) の標準溶液を調製した。TNTの  
濃度は、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) によ

り標準溶液と比較しながら測定した。また、全ての溶  
液は光化学反応を避けるために冷暗所に保管した。

反応混合物は、37 $^{\circ}C$ で0.22mMのTNT、9.7mMの  
ジチオスレイトール、そして60 $\mu$ Mのポルフィリンを  
含んでいる。反応は、還元剤を含むTNTの溶液にポ  
ルフィリンの標準溶液を加えることによって開始した。  
また、比較試験として、ポルフィリンの標準溶液を除  
く反応混合物を用いた実験も行った。

一方、TNTの連続工程での反応による還元につ  
いては、ポルフィリンを含浸した充填剤が満たされて  
いるバックドベッド (Packed-Bed) 反応器 (以下、  
反応器と略記) を使用し、次の2.3で述べる方法によ  
って実験した。

### 2.3 ポルフィリンの含浸

連続工程による実験は、 $Co^{3+}$ -含浸デューテロポ  
ルフィリンIX-2、4-ジスルホン酸の水溶液に、ジ  
エチルアミノエチルで表面被覆されたガラスビーズを  
反応器に充填して行った。

ポルフィリンの標準溶液には、常温下でpH7.0の2-  
アミノ-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパン  
ジオール/塩酸の緩衝溶液 (100mM) を用いた。ポ  
ルフィリンの含浸は、ポルフィリンの標準溶液200 $ml$   
に1gのガラスビーズを加えた後、5分間十分に振動  
を与え、その後4 $^{\circ}C$ の環境の中で1日間保冷した。そ  
の結果、1gのガラスビーズ当たり含浸されたポルフィ  
リンの量は4.0 $mg$ であった。ただし、この値は、添  
加されたガラスビーズの量、溶液の総体積、溶液中で  
のポルフィリンの初期及び最終濃度より計算によって  
求めた。

なお、ポルフィリン溶液の濃度は、分光分析によ  
って $\alpha$ 及び $\beta$ 帯に基づいた検量線<sup>12)</sup>を使用し、精度の確  
認を行った。

### 2.4 実験装置

本実験の連続工程に使用した反応器は、長さ120 $mm$ 、  
内径7 $mm$ のガラス製の凝縮器 (Ace Glass Co.  
Vineland, NJ) である。ここで、一方の反応器には、  
ポルフィリンを含浸したガラスビーズが充填されてお  
り、他方の反応器には、比較試験のために、ポルフィ  
リンを含浸していないガラスビーズだけが充填されて  
いる。両反応器には、深さ100 $mm$ まで充填物によ  
って満たされており、これらは、反応器の両端のガラス  
繊維によって保持されている。

試料の反応器への流入速度は、0.5 $ml/hr$ 及び1.5 $ml/hr$   
であり、これらの条件は、試料が反応器の中にそ  
れぞれ3.46時間及び1.15時間滞留することに対応して  
いる。反応器の温度は、恒温槽から循環される水によ  
って38 $^{\circ}C$ に保持されている。反応物の貯槽は、2,4,6

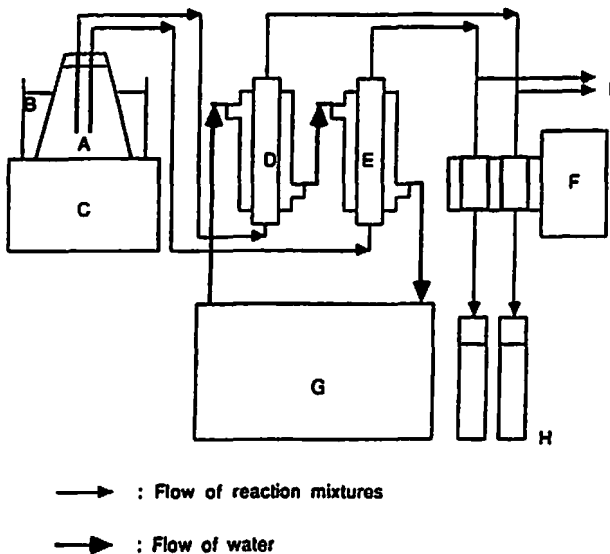


Fig. 1 Schematic of experimental apparatus.  
 A: Feed reservoir, B: Ice jacket, C: Stirrer,  
 D: Reactor (W/Porphyrin), E: Reactor (Control)  
 F: Peristaltic pump, G: Thermostat,  
 H: Effluent reservoir, I: Sampling points

ートリニトロトルエン (0.154mMまたは0.308mM) と、6mMのジチオスレイトールを含めて、これらは水中に設置した。

試料は、図1に示すように、各反応器の放出口に取り付けられた運動ポンプによって各反応器の上方に急送され、反応器とポンプとの間で取り出される。この方式を採用したのは、ニトロ化合物のポンプ配管への吸着及び配管壁を通しての漏れを防ぐためである。

しかし、予備実験によって漏れを調べたところ、シリコン製、ノーブレン製 (Norprene Co. Chicago, IL), 及びパーミド製 (Cole-Parmer Instrument Co. Chicago, IL) の配管からは、65~100wt. %のニトロ化合物 (4-ニトロトルエン及びTNT) が配管の壁を通して漏出した。また、テフロン製 (Cole-Parmer Instrument Co. Chicago, IL) の配管に限り、ニトロ化合物の漏れを防止できたが、テフロン製の配管は堅固であるため、ポンプ配管には使用できなかった。したがって、ポンプ配管には、パーミド製のものを使用した。また、試験用及び比較試験用の反応器からの流出物は、各々の流速を測定するために、目盛りが刻まれたシリンダーに別々に貯留した。

## 2.5 試料の抽出及び分析

全ての反応物は、周期的に抽出して高速液体クロマトグラフィーによって分析した。検出器としては、可変波長ダイオドアレー検出器を使用し、波長は210nmと560nmに固定した。流動相としては、メタノールと水との容量比1:1の混合物を使用しており、注入量は0.5ml、流速は1.5ml/min、温度は40℃に固定した。

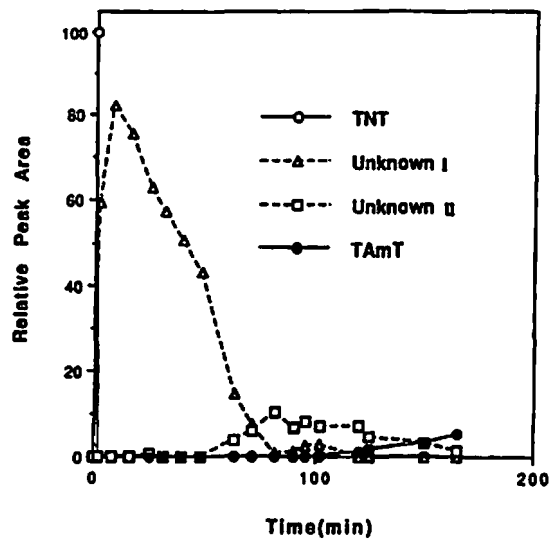


Fig. 2 Catalytic reduction of 2, 4, 6 - trinitrotoluene with  $\text{Co}^{3+}$  - centered hematoporphyrin: Temp. 38℃, pH 9.0, 9.73mM dithiothreitol (DTT), 0.22mM initial [TNT].

分析のための試料は、すべて開口径が0.45mmのナイロンフィルター (Genex Corporation, Gaithersburg, MD) を使用してろ過した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 回分式反応によるTNTの還元

$\text{Co}^{3+}$ -含浸ヘマトポルフィリンを媒体としたTNTのトリアミノトルエンへの還元は、ジチオスレイトールの存在のもとで、回分式の反応で行った。

実験結果は、図2に示すように、先に述べた実験条件のもとで、TNTは反応開始後5分以内に完全に分解され、未確認中間体I (ニトロソトルエンと推定) 及び未確認中間体II (ヒドロキシアミノトルエンと推定) を経てトリアミノトルエンに変換された。しかし、3時間の反応時間によって観察された収率はそれほど高くなかった。また、ポルフィリンを含まない比較試験では、50wt. %のTNTが2時間後に未確認中間体へと変換されたが、このような変換は温度が低下するにつれて減少した。

なお、ポルフィリンがない場合は、いかなる試験条件においてもトリアミノトルエンは観察されなかった。

### 3.2 連続工程での反応によるTNTの還元

ポルフィリンを触媒にしたTNTの連続工程での反応による還元は、 $\text{Co}^{3+}$ -含浸ヘマトポルフィリンの代わりに $\text{Co}^{3+}$ -含浸デューテロポルフィリンIX-2, 4-ジスルホン酸を使用して実験した。これは、陰電荷を帯びたスルホン酸誘導体が、電気的な力を受け、pH7.0で陽電気を帯びたガラスビーズ (ジエチルアミノエチルで表面被覆されたガラスビーズ) に含浸されるからである。

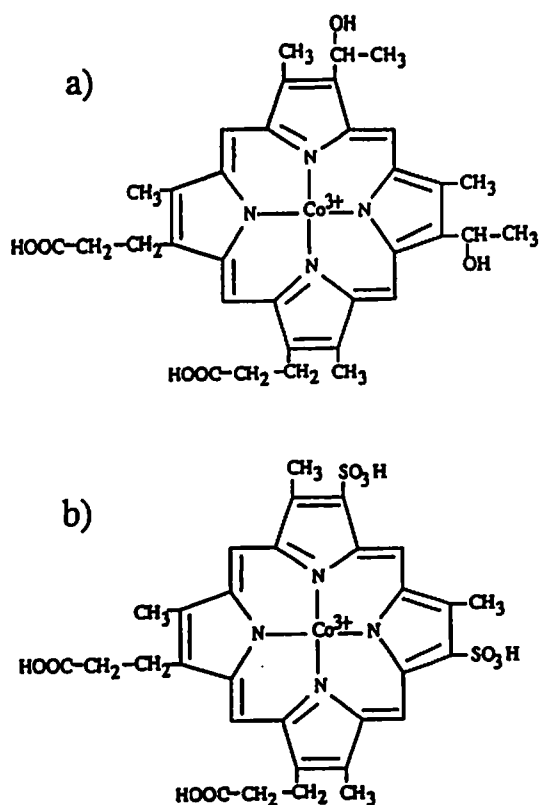


Fig. 3 Molecular structures: a)  $\text{Co}^{3+}$ -centered hemo-porphyrin b)  $\text{Co}^{3+}$ -centered deuteroporphyrin IX-2, 4-disulfonic acid.

なお、ここでは、電気的官能基を持たない  $\text{Co}^{3+}$ -含浸ヘマトポルフィリンについても、ガラスビーズへの含浸を試みたが、大部分のポルフィリンは、1日以内で反応器より洗い落とされた。しかし、 $\text{Co}^{3+}$ -含浸デューテロポルフィリンIX-2, 4-ジスルホン酸は、ガラスビーズに含浸された状態で、その触媒活性を100時間以上維持することが観察された。

このように、 $\text{Co}^{3+}$ -含浸デューテロポルフィリンIX-2, 4-ジスルホン酸、及び  $\text{Co}^{3+}$ -含浸ヘマトポルフィリンは、それぞれ物理的な特性及び化学的な触媒活性において、極めて類似しているものの、得られた結果は異なっていた。図3は、参考までに示したこれらの分子構造である。

一方、ニトロ化合物との反応について触媒活性を比較するため、同一の反応条件のもとで、 $\text{Co}^{3+}$ -含浸デューテロポルフィリンIX-2, 4-ジスルホン酸及び  $\text{Co}^{3+}$ -含浸ヘマトポルフィリンによる4-ニトロトルエンの還元反応を観察した。図4は、その観測結果で、この実験からは、4-ニトロトルエンの  $\text{Co}^{3+}$ -含浸ヘマトポルフィリンによる分解とアミノトルエンの生成が観察された。しかし、それらの両者による顕著な差異は認められなかった。また、図5及び図6は、TNTの初期濃度が0.514mM及び0.308mMであった場合

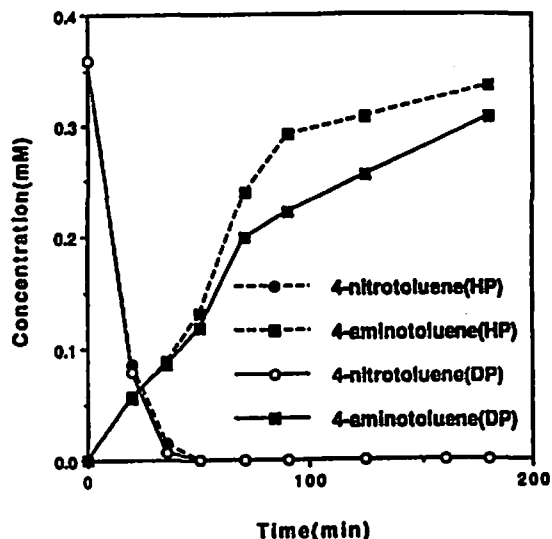


Fig. 4 Comparison of catalytic reduction of 2, 4, 6-trinitrotoluene with  $\text{Co}^{3+}$ -centered hemo-porphyrin(HP) and  $\text{Co}^{3+}$ -centered deuteroporphyrin(DP) IX-2, 4-disulfonic acid: Temp. 38°C, 9.73mM DTT, 0.36mM initial [TNT], 0.17mM initial  $\text{Co}^{3+}$ -HP, 0.17mM initial  $\text{Co}^{3+}$ -DP.

の観測結果である。

さらに、反応器を使用した連続工程によって、 $\text{Co}^{3+}$ -含浸デューテロポルフィリンIX-2, 4-ジスルホン酸触媒によるTNTの還元反応について、0.5ml/hrの流速で100時間の実験を行った。その結果、トリアミノトルエンを含む流出物が反応器に蓄積されることが観察された。トリアミノトルエンを含んだ流出物の濃度は、反応器による60~100時間の操作後、時間の経過とともに減少したが、このような減少は、ポルフィリン自体の触媒としての活性が劣化しただけではなく、反応器からのポルフィリンの漏洩も一因であると推定される。しかし、流速が大きくなると(1.5ml/hr)、最終生成物として、トリアミノトルエンの代わりに別の中間体が観察された。

図7は、比較試験の結果で、この結果から明かなように、反応器の中にジエチルアミノエチルで表面被覆されたガラスビーズだけを充填した場合は、90wt.%のTNTが分解し、多くの量の中間体が蓄積された。この中間体は、回分式反応における比較試験で観察されたものに等しいと推定しているが、これについては検証していない。しかし、ポルフィリン-メタル複合体の媒介なくして、トリアミノトルエンは観察されなかった。

#### 4. むすび

TNT廃水の処理は、環境面でも安全面でも緊急の課題になっている。そのため、ここではポルフィリン

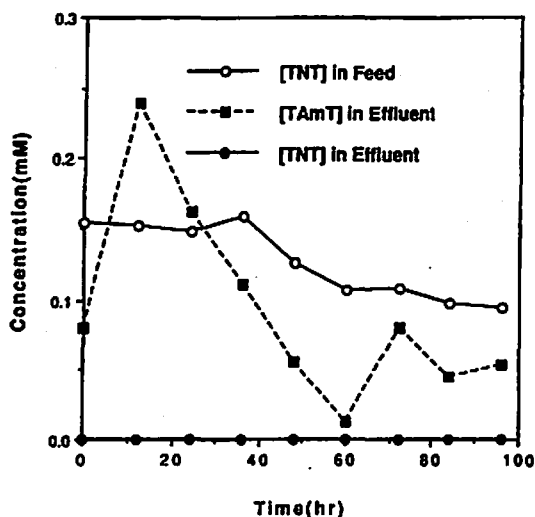


Fig. 5 Catalytic reduction of 2,4,6-trinitrotoluene with  $\text{Co}^{3+}$ -centered deuteroporphyrin IX-2, 4-disulfonic acid in packed-bed reactor containing DEAE glass beads: Temp.  $38^\circ\text{C}$ , 6.0 mM DTT, 0.5 ml/hr flow rate (0.154 mM initial [TNT]).

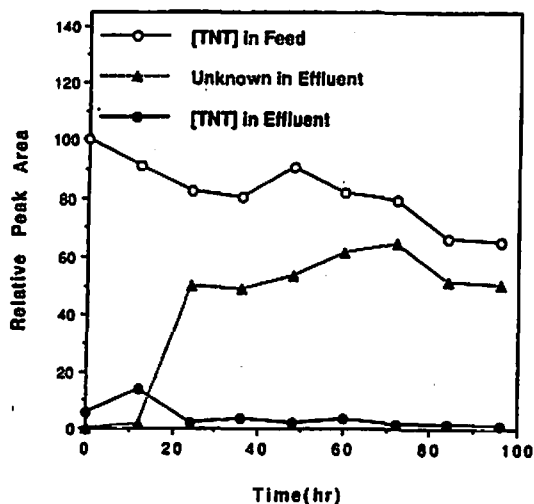


Fig. 7 Loss of 2,4,6-trinitrotoluene in packed-bed reactor containing DEAE glass beads: Temp.  $38^\circ\text{C}$ , 0.308 mM initial [TNT], 6.0 mM DTT, 0.5 ml/hr flow rate.

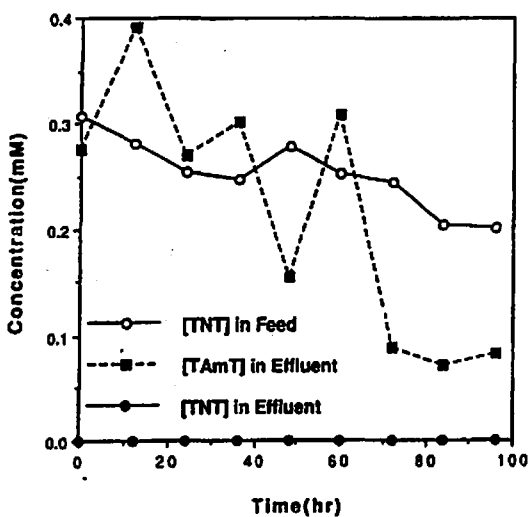


Fig. 6 Catalytic reduction of 2,4,6-trinitrotoluene with  $\text{Co}^{3+}$ -centered deuteroporphyrin IX-2, 4-disulfonic acid in packed-bed reactor containing DEAE glass beads: Temp.  $38^\circ\text{C}$ , 6.0 mM DTT, 0.5 ml/hr flow rate (0.308 mM initial [TNT]).

ーメタル還元触媒による TNT 廃水の処理効果を、回分式と連続式工程によって調べた。その結果、以下に示す結論が得られた。

- 1) ポルフィリンは、ガラスビーズに含浸された状態で、触媒としての活性を示し、その活性は少なくとも 60 時間以上持続された。
- 2) ポルフィリンーメタル還元触媒に着眼した連続工程による実験から、4-ニトロトルエン、2-ニトロトルエンは、それぞれ 4-アミノトルエン

ン、2-アミノトルエンに還元され、TNT の廃水処理に有効であることが判明した。

- 3) 本実験で試みた連続工程による TNT の廃水処理は、現在実施されている生物学的処理や活性炭吸着処理の前処理法として推奨でき、これを適用すれば、さらに効果的な処理が期待できる見通しを得た。

#### 文 献

- 1) T. Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives", (1984), Pergamon Press Ltd., Elmsford, New York.
- 2) L. A. Smock, D. L. Stoneburner and J. R. Clark, Water Research, 10, 557 (1976).
- 3) N. I. Sax, "Dangerous Properties of Industrial Materials", 2nd Ed. (1963), Reinhold Publishing Corp., New York.
- 4) J. V. Dilley, C. A. Tyson and G. W. Newell, "Mammalian Toxicological Evaluation of TNT Wastewaters", (1979), SRI International, Menlo Park, CA.
- 5) D. E. Jerger, P. B. Simon, R. L. Weitzel and J. E. Schenk, "Aquatic Field Surveys at Iowa", (1977), Radford and Joliet Army Ammunition Plants, Ann Arbor, MI, Environmental Control Technology Corp. Contract No. DAMD 17-75-C-5046.
- 6) R. E. Klausmeier, J. L. Osmon and D. R. Walls, Dev. Ind. Microbiol., 15, 309 (1974)
- 7) J. T. Walsh, R. C. Chalk and C. Merritt, Anal.

- Chem., 45-7, 1215 (1973)
- 8) R. L. Holmstead, J. Agric Food Chem., 24-3, 620 (1976)
- 9) G. M. Klecka and S. J. Gonsior, Chemosphere, 13, 391 (1984)
- 10) R. S. Wade, A. Havlin and C. E. Castro, J. Am. Chem. Soc., 91, 7530 (1969)
- 11) R. P. Schwarzenbach, R. Stierli, K. Lanz and J. Zeyer, Env. Sci. Tech., 24-10, 1566 (1990)
- 12) K. M. Smith, "Porphyrins and Metalloporphyrins", (1975), Elsevier, Amsterdam.

---

### Abatement of TNT wastes with porphyrin-metal catalyst

by In Sung WOO\*, Myung Whan HWANG\*\* and Jeong Guk CHO\*\*\*

A porphyrin-catalyzed reduction of TNT to triaminotoluene was studied experimentally in both batch reactions and continuous processes.

Two packed-bed reactors were used in the continuous process for investigating effects of the porphyrin-catalyzed reduction. One was packed with DEAE (diethylaminoethyl)-substituted glass beads on which  $\text{Co}^{+3}$ -centered deuteroporphyrin IX-2, 4-disulfonic acid was immobilized, and the other was packed with only DEAE-substituted glass beads for a control. As a result, the porphyrin exhibited catalytic activity in its immobilized state up to 100 hours of operation. Based on the successful abatement of nitrocompounds by porphyrin-catalyzed reduction in both batch and continuous process, it became clear that this process was recommended to be used as a pre-treatment for biological or carbon adsorption treatment of TNT containing wastes.

(\*Department of Industrial Safety Engineering, College of Engineering, University of Incheon, 177 Dowha-Dong, Nam-Gu, Incheon, KOREA

\*\*Machinery and Electric Department, National Institute of Technology and Quality, 2 Joongang-Dong, Kyunggi-Gu, Kwacheon, KOREA

\*\*\*International Cooperation Division, Korea Energy Management Corporation, 1467-3 Seocho-3 Dong, Seocho-Gu, Seoul, KOREA)