研究論文

フェントン反応および光フェントン反応による 2,4,6-トリニトロフェノールの湿式分解処理

來山斗志彦 *†，佐野洋一 **，永石俊幸 **

*九州産業大学大学院工学研究科　〒813-3503　福岡県福岡市東区松香台2-3-1
†Corresponding address: d4ts002@ip.kyusan-u.ac.jp

**九州産業大学工学部物質生命化学科　〒813-3503　福岡県福岡市東区松香台2-3-1

2006年7月25日　受付　2006年11月28日　受理

要旨

2,4,6-トリニトロフェノールの湿式分解処理を，鉄イオンとしてFe^{2+}とFe^{3+}を用いるFenton反応およびphoto-Fenton反応を利用して行った。

他の湿式処理と比べて，Fenton反応およびphoto-Fenton反応で処理することによって短時間での分解処理と高濃度廃水の処理が可能である。Fenton反応によってニトロ基はすべて硝酸イオンとなり脱離した。photo-Fenton反応では，さらにTOCも完全に除去され，二酸化炭素と水に分解できた。Fenton反応よりもphoto-Fenton反応の場合が処理効果は高く，分解処理時間も短くなった。特に，photo-Fenton反応ではFe^{2+}よりもFe^{3+}を用いた場合が，処理速度および処理効果において優れていた。Fe^{2+}を用いたときは処理後に沈殿物が認められるが，Fe^{3+}ではほとんど認められないことから後処理を考えればFe^{3+}を使う方が良いと言える。

1. 緒言

2,4,6-トリニトロフェノール（以下，TNPと略記）は現在起爆薬，農薬，発色試薬等の製造に使用されている[1)]。日本では下瀬爆薬として第二次世界大戦終了まで主に爆薬として使用されていた[2)]。TNPは水に可溶であり，金属を腐食させやすく，水に不溶の有機系爆薬に比べ取扱いが困難であり[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もある[4)]。このTNPを含んだ遺棄爆薬の解体に伴いTNPの処理が問題となっているが，昨今まで実施されてきたTNPを含む火薬類の海洋投棄がロンドン条約等により禁止されることから，これに代わる処理法が望まれている[5)]。また，TNPは芳香族ニトロ化合物の一つであることから，毒性が高く[6)]，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，アメリカや日本においても環境中への放出が規制されている物質である[7)]。以上のことよりTNPを含む廃水や芳香族ニトロ化合物の廃薬について，安全かつ低コストの分解処理法の検討が必要になっている[8)]。

現在，TNPを含む有機物含有廃液の処理法としては，大きくわ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，発火，爆発の危険性が高い等，安全性について問題がある。TNPなどの芳香族ニトロ化合物の湿式処理については光触媒としてTiO_2を用いた促進酸化法に代表される幾つかの報告がある[8)-17)]。しかし，これらの報告では，従来の分解処理[18)]と比較して分解処理に要する時間が短くなってはいるが，それでも分解処理に約60 minと時間がかかる。また，光触媒による処理は光を照射するため，濃度の高い着色した廃液には不向きである等の欠点がある。

有機物の分解処理には過酸化水素（以下，H_2O_2と略記）と鉄イオン（Ⅱ）からなる分解試薬を使うFenton反応が利用されてきた[19)]。Fenton反応はH_2O_2と鉄イオン（Ⅱ）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。Fenton反応の初期反応は(1)および(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ている。また，(1)式の反応は(2)式に比べ比較的早い反応速度であることが知られている[20)]。

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow HO\cdot + OH^- + Fe^{3+}$$
（反応速度定数：$k = 53\sim76$ mol / dm^3 s^{-1}）　(1)

$$H_2O_2 + Fe^{3+} \rightarrow HO_2\cdot + H^+ + Fe^{2+}$$
（反応速度定数：$k = 1\sim2 \times 10^{-2}$ mol / dm^3 s^{-1}）　(2)

芳香族ニトロ化合物の分解処理にFenton反応やphoto-Fenton反応を利用した報告も幾つかある[21)-25)]。これらの報告では，芳香族ニトロ化合物の濃度や処理試薬のH_2O_2とFe^{2+}の濃度を一定にして，芳香族ニトロ化合物間の処理効果の比較が主である。例えば，Ming-Jer Liou等[21)]は7種類の火薬類についてFenton反応による処理効果を比較している。この結果は2,4-dinitrotoluenеが一番大きく，octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocineが処理しにくいことを明らかにしている。本報告では，Fenton試薬のH_2O_2とFe^{2+}の濃度の比率を変えたり，Fe^{2+}の代わりにFe^{3+}を用いたときのTNPの処理について検討した。

2. 実験

2.1 試薬

TNPは和光純薬（株）市販試薬（純度98 %），H_2O_2は和光純薬（株）市販試薬（濃度30 %），2価の鉄イオン（以下，Fe^{2+}と略記）として和光純薬（株）製の硫酸鉄（Ⅱ）・七水和物（純度99 %），3価の鉄イオン（以下，Fe^{3+}と略記）として半井化学（株）製の硫酸鉄（Ⅲ）（純度60 %）をそれぞれ用いた。また，水溶液を調製するときに使用した水は全て超純水（Barnsteael 社製 E-pure）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。Fenton試薬としてH_2O_2とFe^{2+}もしくはFe^{3+}の比率を任意に変えて調製した。photo-Fenton反応は，Fig. 1に示す内部照射型の反応管を用いて行った。光源として200 Wの高圧水銀ランプを用いた。調製したFenton試薬を用い，常温でFenton反応もしくはphoto-Fenton反応によりTNPモデル廃液の分解処理を行った。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 μmメンブレンフィルタ（ADVANTEC MIXED CELLULOSE ESTER）でろ過し各種の分析を行った。

2.3 分析法

実験で得られたサンプル中のTNPと脂肪酸類は日本分光（株）製高速液体クロマトグラフ（型式875-UV・880-PU）（以下，HPLCと略記）を用い，亜硝酸イオン（以下，NO_2^-と略記）と硝酸イオン（以下，NO_3^-と略記）は日本ダイオネクス（株）製イオンクロマトグラフ（型式IC25・LC25）（以下，ICと略記）を用い，Table 1に示す分析条件で分析した。また，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（型式TOC-800）を用いた。

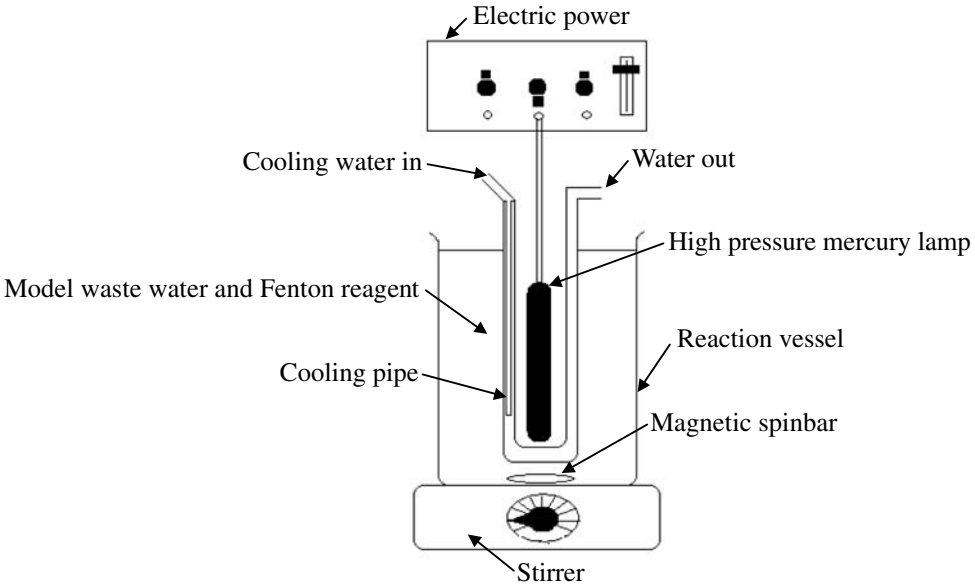

Fig. 1 Apparatus for the photo-Fenton reaction of the internal irradiation type.
[UV source ; 200 W high-pressure mercury lamp]

Table 1 HPLC and IC analysis condition.

	Analysis condition				
	Column	Eluent	Flow rate	Oven temp	Detecter
TNP	Inertsil ODS-3V	100 mmol dm^{-3} $NaClO_4/CH_3CN$=70/30	1.0 mdm^3 min^{-1}	40 ºC	UV: 354 nm
Aliphatic acids	Shodex Rspak KC-811	0.1 %H_3PO_4aq	1.0 mdm^3 min^{-1}	40 ºC	UV: 210 nm
NO_2^- and NO_3^-	IonPac AS14A 4-mm	8.0 mol dm^{-3} Na_2CO_3/ 1.0 mmol dm^{-3} $NaHCO_3$	1.2 mdm^3 min^{-1}	35 ºC	Conductivity

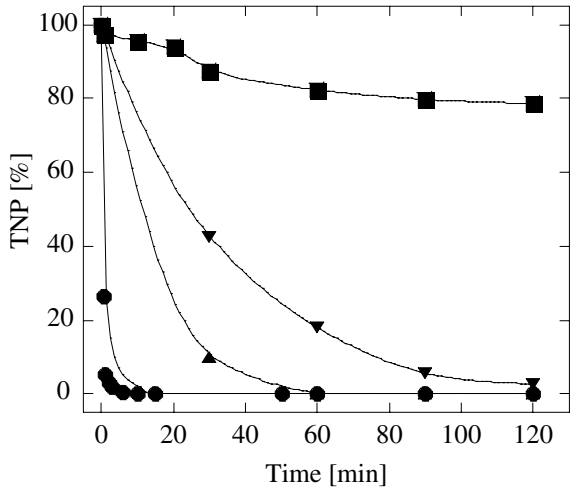

Fig. 2 TNP degradation by the four methods at room temperature.
● : Fenton reaction [Fe^{2+} = 1 mmol dm^{-3}, H_2O_2 = 1.95 mmol dm^{-3}],
■ : High-test hypochlorite,
▼ : TiO_2-photocatalyst,
▲ : EL-TiO_2-photocatalyst,
[Initial concentration: TNP = 0.436 mmol dm^{-3}]

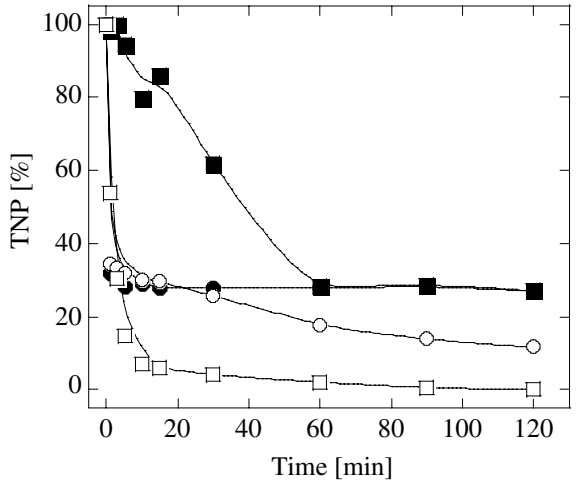

Fig. 3 TNP degradation by Fenton and photo-Fenton reactions.
●○ : Fe^{2+}, ■□ : Fe^{3+};
●■ : Fenton, ○□ : photo-Fenton,
[Initial concentration: TNP = 0.436 mmol dm^{-3}, Fe^{2+} = Fe^{3+} = 1 mmol dm^{-3}, H_2O_2 = 0.5 mmol dm^{-3}]

3. 結果および考察

3.1 Fenton反応と他の湿式処理との比較

TNPの湿式分解処理としてFenton法，photo-Fenton法，TiO_2光触媒法およびさらし粉を用いる方法の4種類の処理方法を行った結果の比較をFig. 2に示す。TNPの分解率は荒巻等[16]のさらし粉を用いた場合は分解処理開始後90 minで15 %, 120 minで20 %となり，分解処理速度は大きくない。佐野等[17]のTiO_2光触媒とTiO_2光触媒を用いた促進酸化法を用いた場合ではTNPの分解率は90 minで90 %, 120 minで98 %以上となり，TNPの分解は認められるが，分解処理に時間がかかることが報告されている。これに対して，本実験のFe^{2+}を用いたFenton反応の場合では分解処理開始から15 min以内と短い時間でTNPを完全に分解しており，Fenton反応の有効性が示された。また，Fenton反応を用いることで，処理に時間がかかるという湿式処理の欠点が解消する可能性がある。

3.2 鉄イオンの違いと光照射の有無の比較

TNPの分解処理に用いるFenton試薬の鉄イオンをFe^{2+}とFe^{3+}にした場合，また光照射の有無による処理効果の相違をFig. 3に示す。この結果よりFenton反応による処理では，鉄イオンとしてFe^{3+}を用いた場合もFe^{2+}を用いた場合と同様にTNPの分解処理が可能であり，処理能力も同等である。しかし，Fe^{2+}を用いた場合に比べ分解処理に時間がかかっている。これはFe^{2+}を用いたときは(1)式で反応が始まるが，Fe^{3+}を用いたときは(1)式より(2)式の反応の速度が小さいので，差がでると推測される。また，光を照射するphoto-Fenton反応による分解処理を行うことで，どちらの鉄イオンを用いた場合も分解処理の上昇が認められた。特に，Fe^{3+}を用いて光を照射した場合ではFe^{2+}を用いた場合に比べ分解処理率が向上し，分解処理に要する時間についてもFe^{2+}を用いた場合と同程度であった。これは光を照射する事により，光を照射しない通常のFenton反応と同時進行で(3)式[24]の反応が進行して酸化力の強いHO・を過剰に生成することと，生成されたFe^{2+}が(1)式によりモデル廃液中の鉄イオンに比べ過剰に存在するH_2O_2と反応する(1)式へ移行するという二つの原因により，光照射しないFe^{2+}単独を用いた場合より分解率が増加し，Fe^{3+}を用いたphoto-Fenton法の場合では分解率と分解速度が増加したと推測できる。

$$Fe^{3+} + H_2O + h\nu \rightarrow HO\cdot + H^+ + Fe^{2+} \qquad (3)$$

鉄イオンとしてFe^{2+}を用いた場合，反応後に懸濁物および沈殿物が生じ，Fe^{3+}を用いた場合には，懸濁物および沈殿物はほとんどなかった。すなわち，Fenton試薬に用いる鉄イオンをFe^{2+}からFe^{3+}に変えて光を照射することで，分解処理の向上および湿式処理の問題点である処理時間の短縮をはかることができ，懸濁物と沈殿物の生成も軽減でき，後処理も容易になることが示された。

3.3 TNPの分解処理に及ぼすFenton試薬中のH_2O_2と鉄イオンの比率

Fenton試薬の鉄イオンとH_2O_2の比率の分解率への影響を調べるために，鉄イオン濃度を一定としてH_2O_2を変化させた場合の過酸化水素の濃度とTNPの分解率の関係をTable 2に示す。TNPの初期濃度を0.436 mmol dm^{-3}から4.365 mmol dm^{-3}へと高くしても，H_2O_2濃度をそれに比例して高くしていけばTNPの分解処理は可能であることを示している。これはFe^{2+}およびFe^{3+}ともに同様の結果であった。また，TNPの初期濃度が0.4365 mmol dm^{-3}の場合では鉄イオン濃度1 mmol dm^{-3}に対しH_2O_2濃度3 mmol dm^{-3}の

Table 2 The effect of H_2O_2 and initial TNP concentrations on the degradation of TNP by Fenton reaction.

(A) Fractional decomposition of TNP by Fe^{2+}

H_2O_2 [mmol dm^{-3}]	4.365 mmol dm^{-3}	2.182 mmol dm^{-3}	1.091 mmol dm^{-3}	0.436 mmol dm^{-3}
0.5	0.214	0.232	0.398	0.721
1	0.230	0.456	0.497	0.915
3	0.483	0.533	0.880	1.000
5	0.620	0.696	0.979	1.000
10	0.772	0.968	0.988	1.000
15	0.993	0.999	0.999	1.000
20	0.999	1.000	0.995	1.000

(B) Fractional decomposition of TNP by Fe^{3+}

H_2O_2 [mmol dm^{-3}]	4.365 mmol dm^{-3}	2.182 mmol dm^{-3}	1.091 mmol dm^{-3}	0.436 mmol dm^{-3}
0.5	0.071	0.123	0.347	0.652
1	0.148	0.275	0.555	0.880
3	0.300	0.633	0.949	0.992
5	0.348	0.865	1.000	1.000
10	0.403	0.966	0.999	1.000
15	0.458	0.994	0.999	1.000
20	0.489	1.000	0.995	1.000

(A) Fe^{2+} as an iron ion, (B) Fe^{3+} as an iron ion, [Reaction time: 60 min, Initial concentration: TNP = 0.436 ~ 4.36 mmol dm^{-3}, Fe^{2+} = Fe^{3+} = 1 mmol dm^{-3}]

Table 3 The effect of H_2O_2 concentration on the production of inorganic nitrogen compounds.

(A) Total nitrogen and amount of formed NO_2^- and NO_3^- by Fe^{2+}

H_2O_2 [mmol dm^{-3}]	NO_2^- [mmol dm^{-3}]	NO_3^- [mmol dm^{-3}]	Total nitrogen [%]
1.000	0.406	0.153	42.7
3.000	0.000	1.132	86.5
5.000	0.000	1.309	100.0
10.000	0.000	1.279	97.7
15.000	0.000	1.309	100.0
20.000	0.000	1.309	100.0

(B) Total nitrogen and amount of formed NO_2^- and NO_3^- by Fe^{3+}

H_2O_2 [mmol dm^{-3}]	NO_2^- [mmol dm^{-3}]	NO_3^- [mmol dm^{-3}]	Total nitrogen [%]
1	0.243	0.326	43.5
3	0.078	1.169	95.3
5	0.000	1.309	100.0
10	0.000	1.309	100.0
15	0.000	1.309	100.0
20	0.000	1.309	100.0

(A) Fe^{2+} as an iron ion, (B) Fe^{3+} as an iron ion, [Reaction time: 60 min, Initial concentration: TNP = 0.436 mmol dm^{-3}, Fe^{2+} = Fe^{3+} = 1 mmol dm^{-3}]

条件で，TNPの分解率は99 %以上に達することがわかり，この場合のH_2O_2濃度はMing-Jer Liou等[21]の報告よりも低濃度であった。

TNPの分解処理の際のニトロ基の脱離について，同様の条件下で実験した結果をTable 3に示す。Table 2の結果と同様にH_2O_2濃度を増加することにより，ニトロ基の脱離率が増加する結果が得られた。同時に鉄イオン濃度とH_2O_2濃度が共に1 mmol dm^{-3}の場合は亜硝酸イオンと硝酸イオンの生成が確認された。TNP中のニトロ基の42 %～44 %がNO_2^-とNO_3^-に変化している。H_2O_2濃度を上昇させていくとほぼ完全にニトロ基はNO_2^-とNO_3^-に変化した。その場合の鉄イオンとH_2O_2濃度はそれぞれ1 mmol dm^{-3}と5 mmol dm^{-3}であり，前述のTNPの分解処理に比べH_2O_2必要濃度が高くなっている。これは光を照射するphoto-Fenton反応でも同様であった。以上のことから0.436 mmol dm^{-3}のTNPを分解処理し，さらにニトロ基の完全脱離には鉄イオン1 mmol dm^{-3}に対し5 mmol dm^{-3}のH_2O_2が必要であることがわかった。また，V. Kavitha等[24]の報告よりもH_2O_2濃

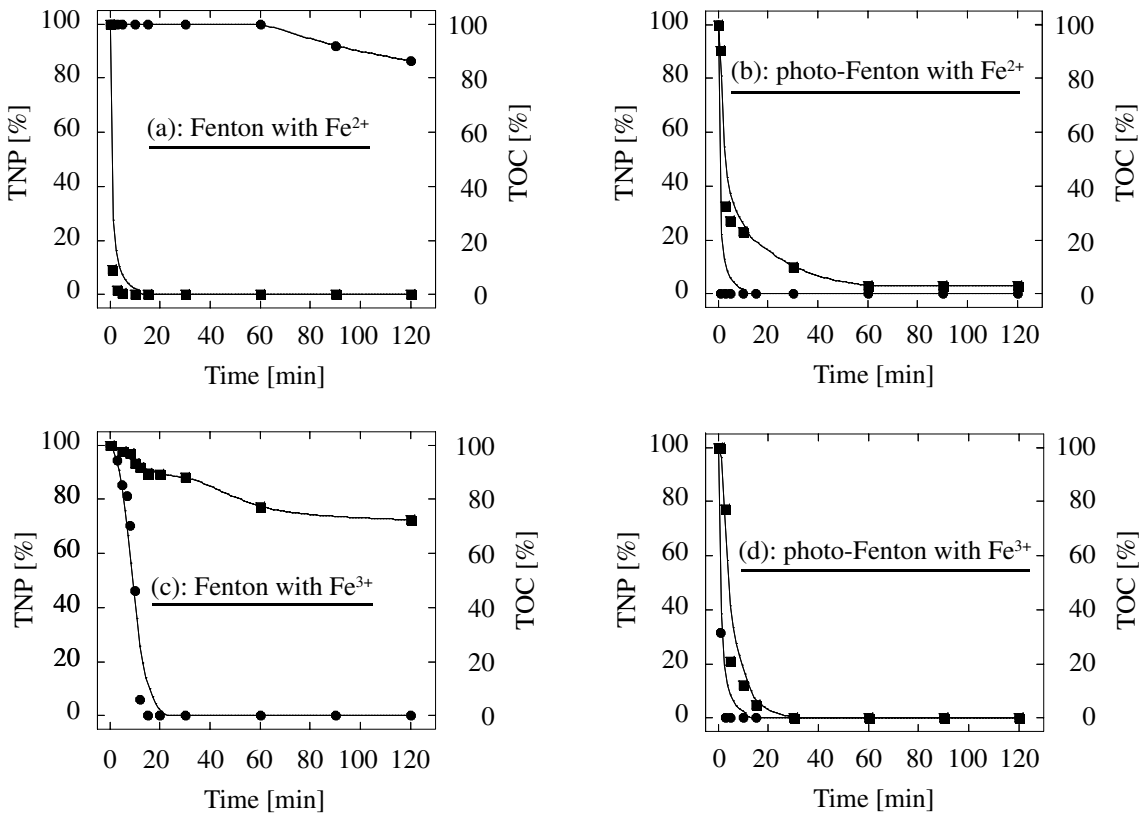

Fig. 4 Time history of TOC and TNP degraded by Fenton and photo-Fenton. ●: TNP, ■: TOC, [Initial concentration: TNP = 0.436 mmol dm^{-3}, Fe^{2+} = Fe^{3+} = 1 mmol dm^{-3}, H_2O_2 = 5 mmol dm^{-3}]

度が低濃度で，ニトロ基の完全脱離が行える。以後は上記の濃度でFenton試薬を調製して実験を行った結果を示す。

3.4 TNPの分解処理過程

各条件下でFenton反応を用いてTNPを分解処理した際の時間とTNP分解率およびTOC除去率の関係をFig. 4 (a)～(d) に示す。Fig. 4 (a)，(c) よりFenton反応ではTNPを完全に分解処理することは可能であるが，TOCの除去については鉄イオンとしてFe^{2+}を用いた場合も，Fe^{3+}を用いた場合もTOC除去率は10 %～30 %程度であり，かなりの有機物が残っている。これに対し，Fig. 4 (b)，(d) に示した光を照射するphoto-Fenton反応を用いた分解処理では，Fe^{2+}を用いた場合 (Fig. 4 (b)) で，処理時間60 minでTOC除去率が98 %，Fe^{3+}を用いた場合 (Fig. 4 (d)) で処理時間30 minで100 %のTOC除去率となった。このことから，通常のFenton反応よりも光を照射するphoto-Fenton反応を用いた場合の方がTOCの除去率がよく，Fe^{3+}を用いる場合がより処理効果が高いといえる。

各条件下でFenton反応を用いてTNPを分解処理した際の時間とNO_2^-とNO_3^-の挙動をFig. 5 (a) ～ (d) に示す。Fig. 5 (a) より，TNPをFe^{2+}を用いたFenton反応で分解処理した場合，生成される窒素化合物はNO_2^-とNO_3^-であった。通常のFenton反応で処理した場合，TNPの分解に伴い，まずNO_2^-が生成されており，そのNO_2^-の生成が極大となり，その後NO_2^-の生成量が減少するに伴いNO_3^-の生成が始まっている。Fig. 5 (c) に示すように，Fe^{3+}を用いたFenton反応で分解処理した場合，NO_2^-とNO_3^-の生成開始時間が他の条件に比べ遅いのは，前述したようにFe^{2+}を用いたFenton反応である (1) 式よりもFe^{3+}を用いた (2) 式のFenton反応の方が遅い反応であり，(2) 式で生成されたFe^{2+}が (1) 式により分解処理がなされていることが原因であると推測される。また，Fig. 5 (b) よりphoto-Fenton反応を用いた分解処理ではFenton反応の場合と同様の挙動を示すが，全体的に窒素化合物の生成に要する時間が短くなっているようである。これはFig. 5 (c)，(d) に示すように鉄イオンにFe^{3+}を用いた場合も同様である。また，処理時間120 minでのNO_2^-とNO_3^-の生成量とTNPに含まれている窒素量がほぼ一致することから，モデル廃液中の全有機体窒素はFenton反応およびphoto-Fenton反応により全て無機化されているといえる。

各条件下でFenton反応およびphoto-Fenton反応を用いてTNPを分解処理した際の時間と中間生成物である脂肪酸類とTOC除去率の挙動をFig. 6 (a)～(d) に示す。V. Kavitha等[25]の報告によると，TNPは，Fenton反応により生成されたHO･によりtrinitro-dihydroxy-benzene，dinitro-σ-benzoquinoneを経た後にニトロ基の脱離や脂肪酸類の生成が起きるとあるが，脂肪酸類の生成について詳しく検討されていない。Fig. 6 (a) ～ (d) より，中間生成物である脂肪酸類としてシュウ酸，L-酒石酸，マレイン酸，クエン酸，グリコール酸およびコハク酸が確認できた。これらの中間生成物の生成は時間的に，炭素数の多い化合物から小さい化合物へと変化することが確認された。Fig. 6 (a)，(c) に示すように，鉄イオンとしてFe^{2+}およびFe^{3+}を用いたFenton反応によるTNPの処理では，TOCの除去率は100 %では

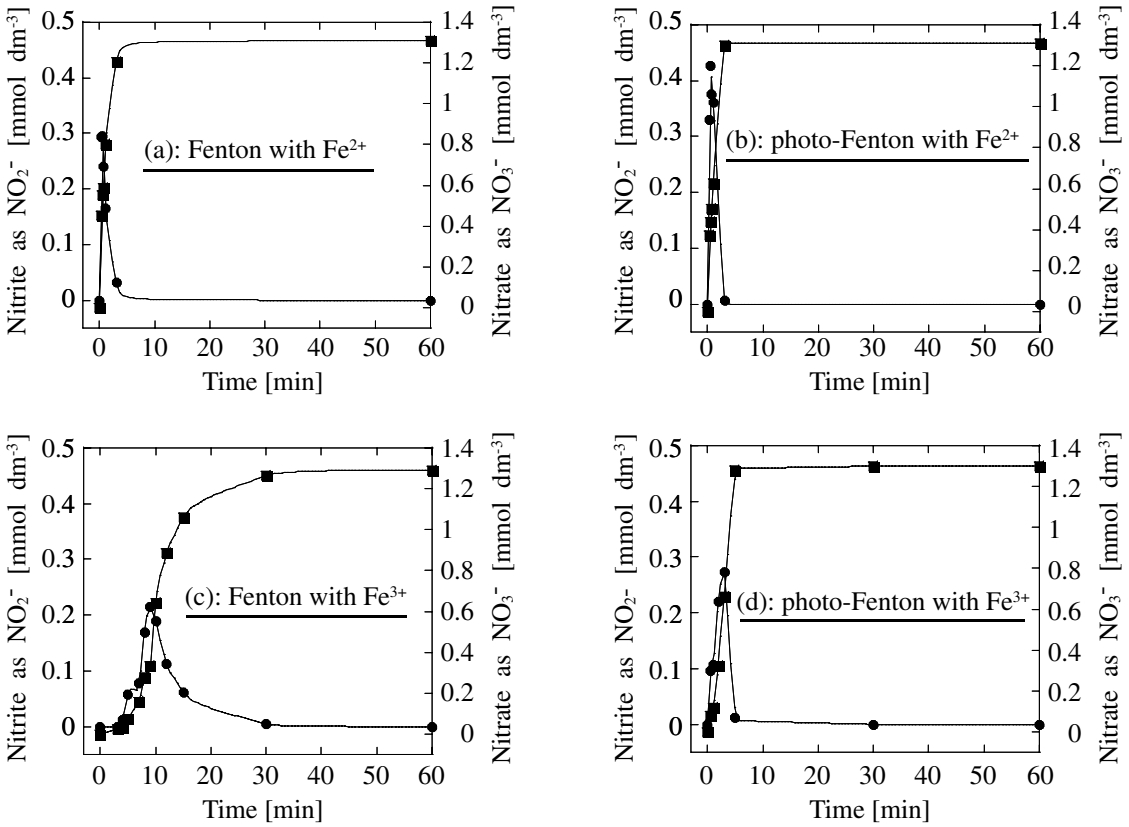

Fig. 5 Concentration profiles of nitrite and nitrate ions formed during the degradation of TNP by Fenton and photo-Fenton reaction. ●: NO_2^-, ■: NO_3^-,
[Initial concentration: TNP = 0.436 mmol dm^{-3}, Fe^{2+} = Fe^{3+} = 1 mmol dm^{-3}, H_2O_2 = 5 mmol dm^{-3}]

なく，処理時間40 min以降にHPLCでは脂肪酸類の生成が認められないが，本分析カラムでは同定できない中間生成物が生成されていると思われる。Fig. 6 (b) のphoto-Fenton反応では，分解処理120 minでTOCがほとんど除去でき，それに伴い各脂肪酸類の生成が認められた。この生成された脂肪酸類の炭素量とTOCの残存量はほぼ一致した。Fig. 6 (d) Fe^{3+}を用いたphoto-Fenton反応では本分析カラムでは同定できない中間生成物が生成されていると思われるが，分解処理40 min以降，TOCは完全に除去できた。また，Fig. 6 (a)～(d) より光照射の有無によりTOC除去率に相異がある。これはShyh-Fang Kang [24] 等やV. Kavitha等 [25] およびF. John Potter [26] 等の報告より，Fenton反応では鉄イオンが溶液中の有機物とFe^{3+}-カルボキシル錯体を形成し，HO･がそれ以上生成できなくなることによる。しかし，photo-Fenton反応では光を照射することでFe^{3+}-カルボキシル錯体が分解し，Fe^{2+}が再成されることよりHO･が生成されるためTOC除去率が大きくなったと考えられる。

前述の結果よりTNPの分解反応過程をFig. 7のように考えた。Fenton反応ではFenton試薬にFe^{2+}を用いた場合TNPはFenton反応により生成されたHO･により，TNPからtrinitro-dihydroxy-benzene，dinitro-σ-benzoquinoneを経た後にベンゼン環の開裂などによりニトロ基の脱離が起きていくとV. Kavitha等 [25] は推測している。脱離したニトロ基については，NO_2^-やNO_3^-に変化する。また，実験結果よりTNPはdinitro-σ-benzoquinoneを経た後，各種脂肪酸へと酸化されていくと推定できる。Fe^{3+}を用いた場合，TNPはFenton反応により生成されたHO_2･による分解とFe^{3+}を用いたFenton反応で生成されたFe^{2+}が，モデル廃液中の鉄イオンに比べ過剰に存在するH_2O_2と反応することで生成されるHO･により分解される。その結果上記に示したFe^{2+}を用いたFenton反応と同様にTNPはNO_2^-やNO_3^-および各種脂肪酸へと酸化されると推定できる。

photo-Fenton反応においてはFenton反応と同時にTNPの分解が起きるとともに，(3) 式に示すように光とH_2OによるFe^{3+}からFe^{2+}の光還元の際に生成されるHO･の影響により分解処理に要する時間の短縮と処理効果の向上が起こる。また，Fenton反応中に形成されたFe^{3+}-カルボキシル錯体が光により分解されFe^{2+}が再成される。その結果，photo-Fenton反応によるTNPの分解処理では，ニトロ基は脱離されNO_2^-やNO_3^-になるとともに，Fenton反応では完全に分解できなかった各種脂肪酸も酸化され二酸化炭素と水になり，完全に無機化されると推定される。

4 結言

Fenton法及びphoto-Fenton法を用いたTNPの湿式分解処理において次のような結論を得た。

1) Fenton反応およびphoto-Fenton反応はさらし粉法，TiO_2光触媒法，TiO_2-EL光触媒法の3種類の湿式分解処理と比べて，TNPの分解処理に有効であり，分解過程での生成物はNO_2^-，NO_3^-，シュウ酸，L-酒石酸，マレイン酸，クエン酸，グリコール酸およびコハク酸が生成する。Fenton反応によるTNPの分解処理ではTOCは

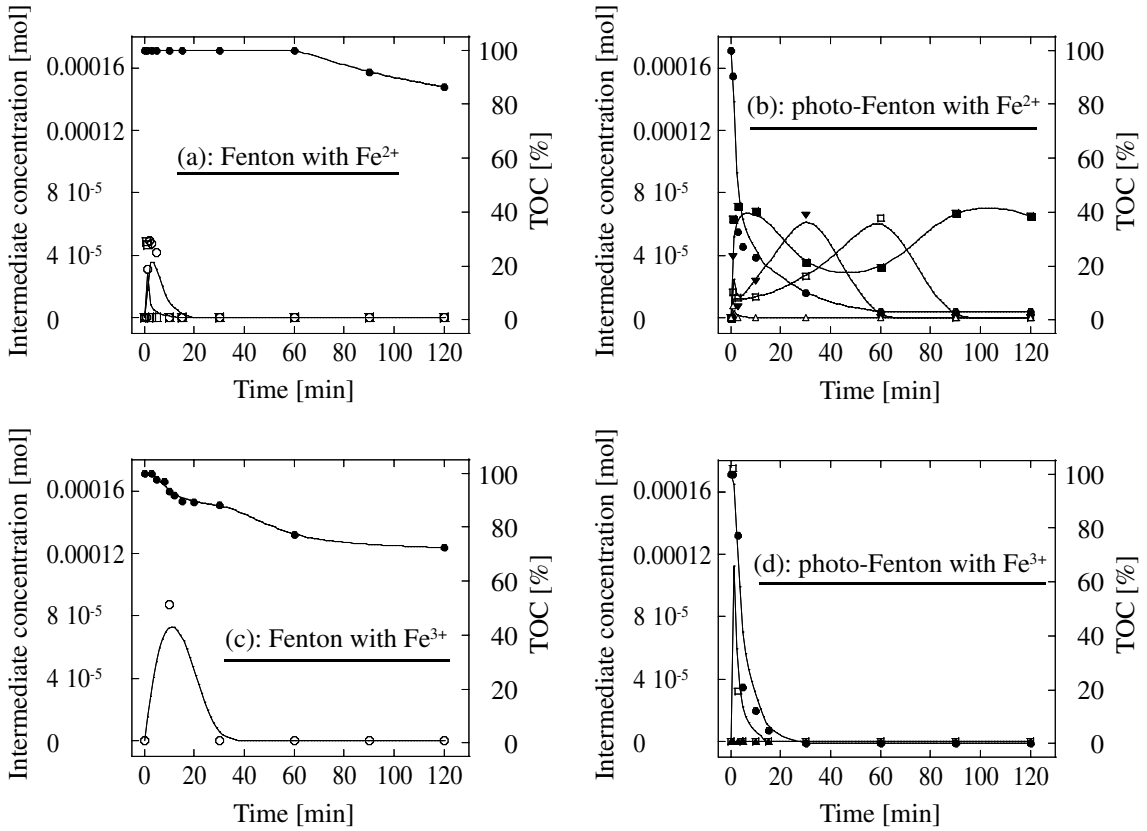

Fig. 6 Time history of intermediate concentrations during the degradation of TNP by Fenton and photo-Fenton reaction.
■ : Oxialic acid, □ : Citric acid, ○ : Glycollic acid, ▼ : L-Tartaric acid, △ : Succinic acid, ▲ : Maleic acid,
● : TOC [Initial concentration: TNP = 0.436 mmol dm^{-3} , Fe^{2+} = Fe^{3+} = 1 mmol dm^{-3}, H_2O_2 = 5 mmol dm^{-3}]

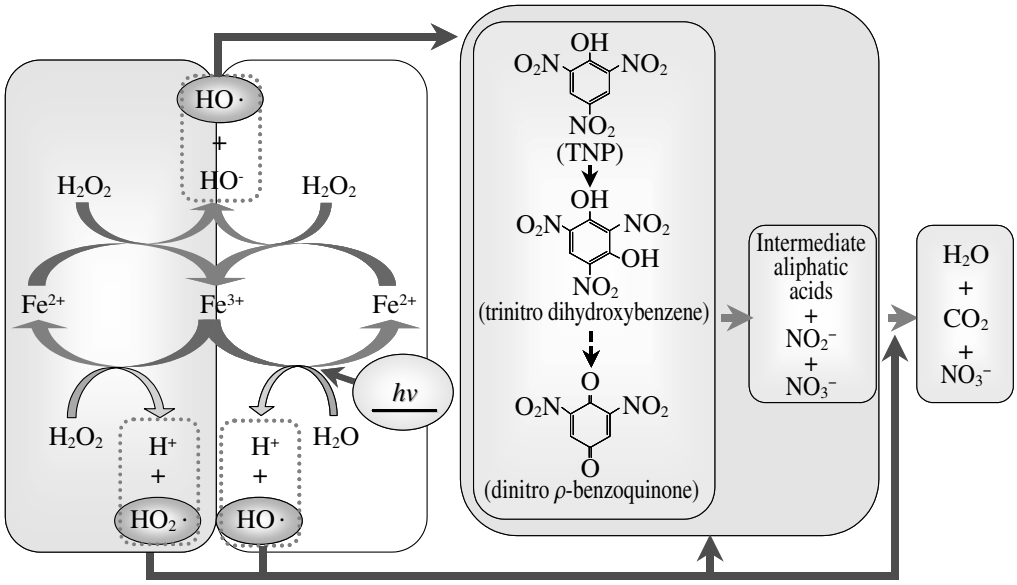

Fig. 7 Mechanism of degradation reaction of TNP.

完全に除去できず，最終的にNO_3^-と各種脂肪酸になった。photo-Fenton反応によるTNPの分解処理ではTOCは完全に除去でき，最終的にNO_3^-，二酸化炭素と水となり完全無機化ができた。

2）Fenton反応を用いる場合よりも，光を照射するphoto-Fenton反応を用いた場合，分解処理に要する時間の短縮と処理効果の向上が起こることがわかった。これは光を照射することにより(3)式の反応が起きているためと，Fenton反応中に形成されたFe^{3+}-カルボキシル錯体が光により分解されFe^{2+}が再成されるため思われる。

3）鉄イオンとしてFe^{2+}を用いた場合に懸濁物および沈殿物が多かったが，Fe^{3+}を用いた場合には懸濁物および沈殿物は確認できなかった。この結果からFe^{3+}を用いると後処理も容易になると思われる。

References

1) Environment Agency Environmental Chemical Workshops Edition, "Environmental Chemical Catalogs", p. 373 (1992), MARUZEN CO., LTD.
2) The Industrial Explosives Society, "The Explosives Handbook", p. 22 (1987), KYORITSU SHUPPAN CO., LTD.
3) Japan Explosives Society, "The Explosives Analysis Handbook", p. 214 (2002), MARUZEN CO., LTD.
4) Rudolf Meyer, "Explosives", pp. 218-219 (1997), Verlog Chemie.
5) Y. Takishita, "EXPLOSION", 14, 145 (2004).
6) T. Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives", Vol. 1, p. 231 (1964), A Pergamon Press Book.
7) M. Grayson, "KIRK-OTHMER Concise Encyclopedia of Chemical Technology", pp. 1043-1044 (1985), MARUZEN CO., LTD.
8) Y. Sano, K. Nishi, M. Matumoto, S. Yoshinaga and T. Nagaishi, Sci. Tech. Energetic Materials, 58, 47 (1997).
9) K. Tanaka, National Institute of Materials and Chemical Research, 8, pp. 49-64 (2001).
10) Y. Sano, T. Kitayama, M. Matumoto, and T. Nagaishi, Anzen Kogaku Kyokai, 45, pp. 34-39 (2006).
11) M. Sharig Vohra and K. Tanaka, Water Research, 36, pp. 59-64 (2002).
12) K. Tanaka, W. Luesaiwong, and T. Hisanaga, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 122, pp. 67-74 (1997).
13) D. C. Schmelling, K. A. Gray and P. V. Kamat, Environ. Sci. Technoi, 30, pp. 2547-2555 (1996).
14) I. Sung Woo, M. Whan Hwang, and J. Guk Cho, Sci. Tech. Energetic Materials, 57, 71 (1996).
15) T. Maeda, K. Kadokami, and H. I. Ogawa, Sci. Tech. Energetic Materials, 65, 94 (2004).
16) Y. Sano, T. Kitayama, and T. Nagaishi, Water Purification and Liquid Wastes Treatment, 47, pp. 177-181 (2006).
17) T. Aramaki, T. Kitayama, Y. Sano, and T. Nagaishi, Kyushu Sangyo Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku, 42, pp. 139-142 (2005).
18) Japan Environmental Association for Industry, "Technology and Laws and Regulation of The Pollution Prevention [The Water Quality Edition]", pp. 167-173 (1995), DAICHI PRINTING CO., LTD.
19) Japan Environmental Association for Industry, "Technology and Laws and Regulation of The Pollution Prevention [The Water Quality Edition]", p. 243 (1995), DAICHI PRINTING CO., LTD.
20) M. Hincapie Perez, G. Penuela, M. I. Maldonad, O. Malato, P. Fernandez-Ibanez, I. Oller, W. Gernjak, and S. Malato, Applied Catalysis B: Environmental, 64, pp. 272-281 (2006).
21) M. Liou, M. Lu, and J. Chen, Water Research, 37, pp. 3172-3179 (2003).
22) Z. M. Li, P. J. Shea, and S. D. Comfort, Chemosphere, 36, pp. 1849-1865 (1998).
23) J. Kiwi, C. Pulgarin, and P.Peringer, Applied Catalysis B: Environmental, 3, pp. 335-350 (1994).
24) S. Kang, T. Wang, and Ten-Han-Lin, J. ENVIRON. SCI. HEALTH, A34, p. 935-950 (1999).
25) V. Kavitha and K. Palanivelu, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 170, pp. 83-95 (2005).
26) F. John Potter and J. A. Roth, Hazardous Waste & Hazardous Materials, 10, pp. 151-170 (1993).

Wet degradation processing of the 2,4,6-trinitrophenol by Fenton reaction and photo-Fenton reaction

Toshihiko Kitayama*†, Youichi Sano**, and Toshiyuki Nagaishi**

The wet degradation of 2,4,6-trinitrophenol was studied by the Fenton and photo-Fenton reactions known as the Fenton reagent (a mixture of hydrogen peroxide and ferrousion (Fe^{2+})). As the new Fenton's reagent, ferric ion (Fe^{3+}) was also used. It was shown for both reactions that the nitro group in 2,4,6-trinitrophenol was mineralized to nitrate ions. The TOC is mineralized to carbon dioxide and water for almost the photo-Fenton reactions, but not completely for the Fenton reaction. When ferric ion is used instead of ferrous ion in the photo-Fenton reaction, the degradation of 2,4,6-trinitrophenol is promoted.

The photo-Fenton reaction using ferrous ion produced a solid residue or colloidal particles, but that using ferric ion did not produce any. This suggests that the new Fenton reagent can be used for the practical degradation of 2,4,6-trinitrophenol.

Keywords: 2,4,6-trinitrophenol, Fenton, Photo-Fenton, Wet degradation, Ferric ion

*Graduate School of Engineering, Kyushu Sangyo University, 2-3-1 Matsukadai, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 813-8503, JAPAN

†Corresponding address: d4ts002@ip.kyusan-u.ac.jp

**Department of Applied Chemistry and Biochemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University, 2-3-1 Matsukadai, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 813-8503, JAPAN