

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

以芬頓系列程序處理含硝基及硝胺基火炸藥

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2211-E-041-008-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程與科學系(所)

計畫主持人：盧明俊

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，1年後可公開查詢

中 華 民 國 93 年 2 月 3 日

以芬頓系列程序處理含硝基及硝胺基火炸藥

計畫編號：NSC 91-2211-E-041-008

執行期間：91 年 8 月 1 日至 92 年 7 月 31 日

主 持 人：盧明俊 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系教授

關鍵詞：硝基、硝胺基、炸藥、Fenton、photo Fenton、半生期

一、中文摘要

含硝基或硝胺基之高能物可應用在固態火箭推進劑之高能氧化劑及主裝火炸藥上，此類含硝基高能化合物除了於產製過程中產生大量的強酸性廢水外，更於長時間的儲存、運送與演訓使用過程中，殘存於土壤而流佈於環境地下水系在 Fenton 與 photo Fenton 反應研究中可知，屬芳香族硝化物的 AP、PA、DNT、Tetryl 與 TNT，無論是否提高亞鐵離子濃度或加上紫外光照射，其反應分解率均大於屬環胺類的 RDX 和 HMX。當以亞鐵離子濃度與 40W UV 照射作為條件改變因子時，可確知在低濃度的亞鐵離子濃度條件下，UV 光照之分解效能優於高濃度亞鐵離子的反應條件，其原因在於本研究將亞鐵離子控制為反應限量因子，如此一來，高濃度亞鐵離子的硝化物 Fenton 反應，自能氧化釋出大量高氧化力的氫氧游離基與氫氧離子，而在高濃度的亞鐵離子環境下，UV 光照的分解效能則因亞鐵離子數量充裕，將氧化後的三價鐵離子還原的需求度較低，而呈現出在高濃度亞鐵離子時，分解率提昇情形較低的實際現象。

英文摘要

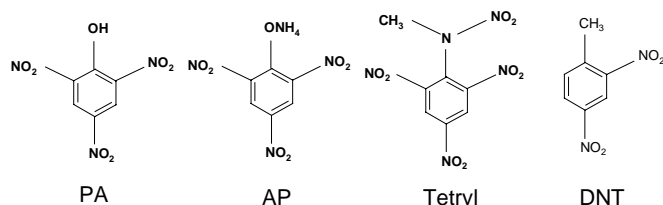
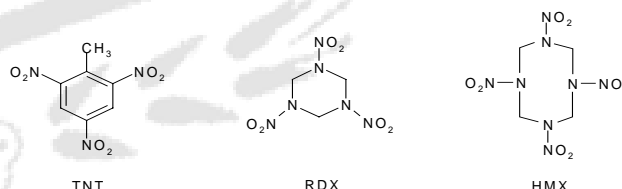
Chemicals containing nitro and nitramine function groups are usually used to produce the bomb explosives and propellants, including 2,4,6-trinitrophenol (PA), ammonium picronitrate (AP), 2,4-dinitrotoluene (DNT), 2,4,6-trinitrophenol methylnitramine (Tetryl) and 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT), hexahydro-1, 3,5-trinitro-1, 3,5-triazine (RDX) and octahydro-1, 3,5,7-tetranitro-1, 3,5,7-tetrazocine (HMX). Acidic wastewater is generated from the manufacture of explosives, because nitric acid and sulfuric acid are used in large amounts for the synthesis process. In this study, the Fenton process, one of the most powerful advanced oxidation technologies, was used to explore the possibility of treating explosives. In addition, the photo-Fenton process was also conducted to compare its oxidation efficiency with the Fenton process.

Keyword: nitro group, nitramine group, Fenton, photo-Fenton, explosives.

一、前言

含硝基 (Nitro group) 與硝胺基 (Nitramine group) 的高能化合物，常應用在固態火箭推進劑 (Propellants) 之高能氧化劑及高爆藥 (High explosives) 上，諸如第一次世界大戰中所發展之黃色炸藥 (苦味酸, P.A.)、D 炸藥 (苦味酸銨, A.P.) 標準軍用炸藥 (三硝基甲苯, TNT) 傳爆藥 (特出兒, Tetryl) 與第二次世界大戰後的 RDX 與 HMX⁽¹⁾⁻⁽²⁾，均為傳統軍用火炸藥中之重要成分，廣泛運用於炸彈、地雷及魚雷的主裝炸藥之中。

廣泛使用的 TNT、RDX、HMX 混合炸藥之外，PA、AP 混合炸藥與 Tetryl 傳爆藥亦為早期常用之火炸藥，而這些含硝基污染物均須處理的對象。其化學結構如下所示：



本研究中亦審慎地考量 Fenton 反應的控制因子效應，例如：硝化物的種類及濃度、硝化物的有效溶出、酸鹼值 (pH)、亞鐵離子濃度 (Fe^{2+})、過氧化氫濃度 (H_2O_2)、萃取溶劑干擾 (Extracting solution) 與反應終止液 (Quenching solution) 的選擇等等⁽¹⁰⁾；此外，為評估硝基化合物在紫外光照射下的 Fenton 反應效能，亦使用 40W 的 UV 燈進行一系列硝化物的 Fenton 反應，並藉由一階迴歸法推算出各種反應條件下，各個火炸藥分解率反應動力方程式與半生期，期能藉此提供完備的實驗數據，俾利於日後此一系列火炸藥之廢水處理程序與環境復育整治工作能得以遂行

二、實驗儀器、藥品

1. 實驗儀器：

- (1) 高效能液相層析儀：PERKIN ELMER, UV/VIS Detector, LC.295, Series 200. IC. Pump.
- (2) 逆相層析管柱：SUPELCOSIL, LC-18-DB,

25 cm × 4.6 mm.5 μ m.

- (3) 原子吸收光譜儀：PERKIN ELMER, Atomic Absorption Spectrometer 3110。
- (4) 酸鹼度計：ORION, pH meter model 420A。
- (5) 40W 紫外燈管：旭光牌 UV 燈, L 40103A。
- (6) 震盪反應器：SMIN.KWANG, LABORATORY SHAKER。

2. 實驗藥品：

苦味酸 (2,4,6-Trinitrophenol) $C_6H_2(NO_2)_3OH$ 、苦味酸銨 (Ammonium picronitrate) $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$ 、特出兒 (2,4,6-Trinitrophenol methyl-nitramine) $(NO_2)_3C_6H_2N(NO_2)CH_3$ 及三硝基甲苯 (2,4,6-Trinitrotoluene) $CH_3C_6H_2(NO_2)_3$ 均為陸軍化驗所製；海掃更 (Cyclotrimethylene-trinitramin) $C_3H_6N_6O_6$ (RDX) 及奧克托景 (Cyclotetramethylene tetranitramine) $C_4H_8N_8O_8$ (HMX) 為聯勤第 203 廠製；其餘均為試藥級之藥品。

三、結果與討論

1. 苦味酸 (PA)

苦味酸學名為 2,4,6-三硝基苯酚，俗稱黃色炸藥，自 1771 年使用為黃色染料至今已有 229 年歷史；今將苦味酸配置為濃度 $2.38 \times 10^{-4} M$ 的酸性水溶液 (pH=2.8)，以濃度為 0.144mM 與 0.288mM 的亞鐵離子溶液，和濃度為 0.29M 的過氧化氫溶液進行 Fenton 反應得知在 25 分鐘後，苦味酸分解率均在 90% 以上；若加入 40W 的 UV 燈照射則可分別於 90 分鐘之後提昇 3.87% 與 0.24% 分解率，參見圖 1。

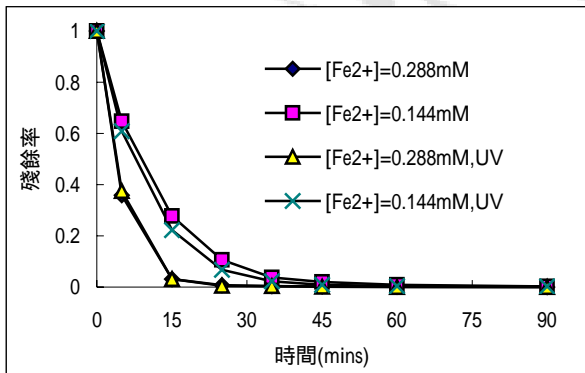


圖 1. PA 分解率比較圖

其反應速率式可預擬為一級反應， $A \rightarrow Z$ ，反應速率可定為： $-d[A]/dt = k \times [A]$ ，積分後為 $-\ln(A) = kt + C$ ， $C = -\ln(A_0)$ ，當 $[A] = 1/2[A_0]$ 時，代入運算則為半生期 $t_{1/2} = \ln 2/k$ 。

將各種條件下之苦味酸殘餘率與時間之變化情形，作一階線性迴歸，再將 k 值代入半生期公式，可得知其反應速率常數與半生期如表 1 所示，確知亞鐵離子濃度提昇 2 倍後，半生期可縮短 1.35 分；而添加 0.288mM 與 0.144mM 亞鐵離子濃度的 Fenton 反應組，在 UV 燈照射下分別可再將半生期縮短 3.11 與 0.48 分。

表 1. 苦味酸反應速率參數與半生期表

反應條件	不照光		40W UV 光照	
	k	$t_{0.5}$ (分)	k	$t_{0.5}$ (分)
[Fe ²⁺]				
0.288mM	0.08	8.62	0.13	5.51
0.144mM	0.07	9.97	0.07	9.49

2. 苦味酸銨 (AP)

苦味酸銨學名為 2,4,6-三硝基苯酚銨，又稱 D 炸藥，呈黃色至橙色，它對衝擊性較為鈍感，適合作為穿甲彈之彈體裝藥；將苦味酸配置為濃度 $2.5 \times 10^{-4} M$ 的酸性水溶液 (pH=2.8)，同樣以濃度為 0.144mM 與 0.288mM 的亞鐵離子溶液，和濃度為 0.29M 的過氧化氫溶液進行 Fenton 反應得知在 30 分鐘後，苦味酸銨分解率均在 90% 以上；若加入 40W 的 UV 燈照射則可分別於 60 與 90 分鐘之後完全分解，參見圖 2。

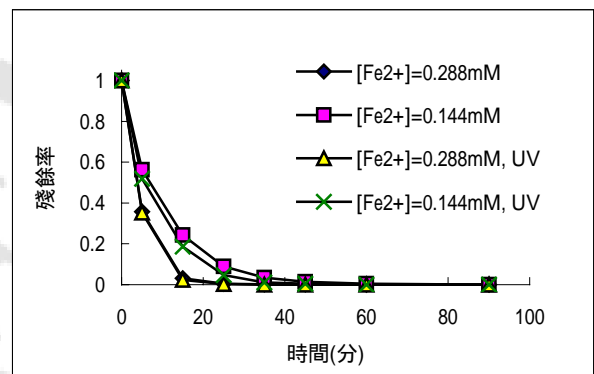


圖 2. AP 分解率比較圖

再將各種條件下之苦味酸銨殘餘率與時間之變化情形，作一階線性迴歸，再將 k 值代入半生期公式，可得知其反應速率常數與半生期如表 2 所示，確知亞鐵離子濃度提昇 2 倍後，半生期可縮短 4.1 分；而添加 0.288mM 與 0.144mM 亞鐵離子濃度的 Fenton 反應組，在 UV 燈照射下分別可再將半生期縮短 0.81 和 3.56 分。

表 2. 苦味酸銨反應速率參數與半生期表

反應條件	不照光		40W UV 光照	
	k	$t_{0.5}$ (分)	k	$t_{0.5}$ (分)
[Fe ²⁺]				
0.288mM	0.17	4.13	0.21	3.32
0.144mM	0.08	8.23	0.15	4.67

3. 特出兒 (Tetryl)

特出兒學名為 2,4,6-三硝基苯甲硝基胺，其炸藥猛度與威力均大於 PA 與 TNT，為良好之傳爆藥，對於人體皮膚則易染色並導致發炎；今將特出兒配置為濃度 $1.7 \times 10^{-4} M$ 的酸性水溶液 (pH=2.8)，以濃度為 0.36mM 與 0.72mM 的亞鐵離子溶液，和濃度為 0.29M 的過氧化氫溶液進行 Fenton 反應，得知 30 分鐘後，添加 0.72mM [Fe²⁺] 的特出兒分解率較添加 0.36mM [Fe²⁺] 的分解率增加 28.2 %；若加入 40W 的 UV 燈照射，則可分別於 90 分鐘之後提昇特出兒 6.7% 與 14.9% 分解率，參見圖 3。

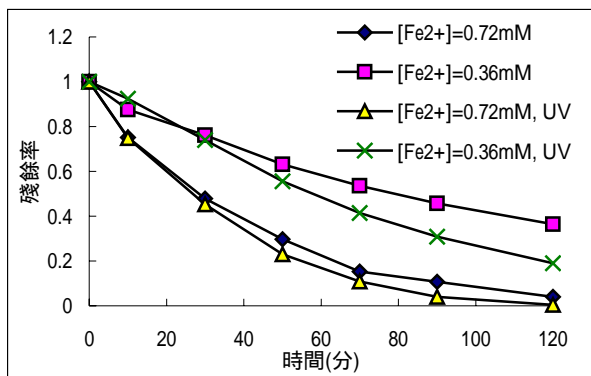


圖 3. Tetryl 分解率比較圖

再將各種條件下之特出兒殘餘率與時間之變化情形，作一階線性迴歸，再將 k 值代入半生期公式，可得知其反應速率常數與半生期如表 2. 所示，確知亞鐵離子濃度提昇 2 倍後，半生期可縮短 57.14 分；而添加 0.72mM 與 0.36mM 亞鐵離子濃度的 Fenton 反應組，在 UV 燈照射下分別可再將半生期縮短 33.82 分與 10.41 分。

表 3. 特出兒反應速率參數與半生期表

反應條件 [Fe ²⁺]	不照光		40W UV 光照	
	k	t _{0.5} (分)	k	t _{0.5} (分)
0.36mM	0.26	26.28	0.044	15.87
0.72mM	0.008	83.42	0.014	49.60

4. 梯恩梯 (TNT)

梯恩梯學名為 2,4,6- 三硝基甲苯，是自第一次世界大戰以來最廣泛使用的二級炸藥 (Secondary High Explosive)，有標準軍用火炸藥之稱，但其卻對於人體與環境，具有相當程度之毒害效應。今將梯恩梯 4.21×10^{-4} M 溶液 (pH=2.8)，以濃度為 0.36mM 與 1.44mM 的亞鐵離子溶液，和濃度為 0.29M 的過氧化氫溶液進行 Fenton 反應，得知 30 分鐘後，添加 1.44mM [Fe²⁺] 的 TNT 分解率較添加 0.36mM [Fe²⁺] 的分解率增加 43.7%；若加入 40W 的 UV 燈照射，則於 90 分鐘之後分別將兩組的 TNT 提昇 0.31% 與 32.9% 的分解率。參見圖 4。

將各種條件下所得之數據，作一階線性迴歸，可得知其反應速率常數與半生期如表 4. 所示，確知亞鐵離子濃度提昇 4 倍後，半生期可縮短 63.7 分；而添加 1.44mM 與 0.36mM 亞鐵離子濃度的 Fenton 反應組，在 UV 燈照射下分別可再將半生期縮短 3.4 與 58.5 分。

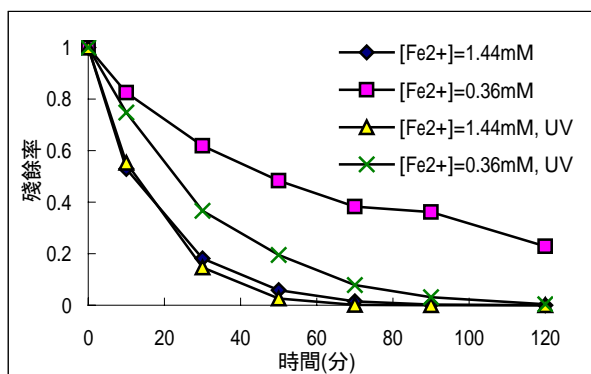


圖 4. TNT 分解率比較圖

表 4. 梯恩梯反應速率參數與半生期表

反應條件 [Fe ²⁺]	不照光		40W UV 光照	
	k	t _{0.5} (分)	k	t _{0.5} (分)
1.44mM	0.063	11.0	0.092	7.6
0.36mM	0.009	74.7	0.043	16.2

5. 地恩梯 (DNT)

地恩梯學名為 2,4- 二硝基甲苯，可做為發射藥之減溫劑、增塑劑與膠化劑。今將 4.4×10^{-4} M 的地恩梯溶液 (pH=2.8)，與 0.09mM 及 0.18mM 的亞鐵離子溶液，催化 0.29M 的過氧化氫溶液進行 Fenton 反應，得知 30 分鐘後，添加 0.18 mM [Fe²⁺] 的地恩梯分解率較添加 0.09mM [Fe²⁺] 的分解率增加 17.6%；若加入 40W 的 UV 燈照射，則可分別於 30 分鐘之後提昇 7.6% 與 4.6% 分解率，參見圖 5。

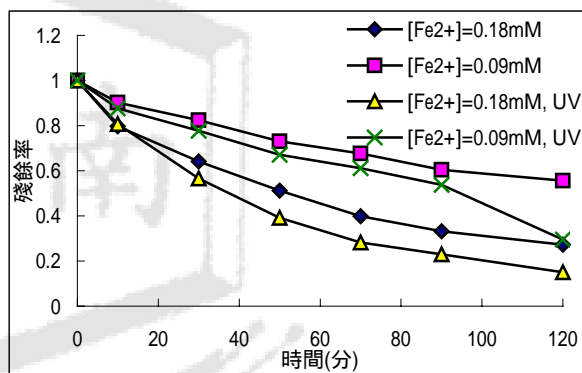


圖 5. DNT 分解率比較圖

再將各種條件下之地恩梯殘餘率與時間之變化情形，作一階線性迴歸，再將 k 值代入半生期公式，可得知其反應速率常數與半生期如表 5. 所示，確知亞鐵離子濃度提昇 2 倍後，半生期可縮短 78.7 分；而添加 0.18mM 與 0.09mM 亞鐵離子濃度的 Fenton 反應組，在 UV 燈照射下分別可再將半生期縮短 20.3 與 65.1 分。

表 5. 地恩梯反應速率參數與半生期表

反應條件 [Fe ²⁺]	不照光		40W UV 光照	
	k	t _{0.5} (分)	k	t _{0.5} (分)
0.18mM	0.011	64.2	0.016	43.9
0.09mM	0.005	142.9	0.009	77.8

6. 海掃更 (RDX)

海掃更學名為 1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮雜環己烷，是一種作功能大、高爆速、高安定性的單質主裝炸藥，其與 TNT 混製成不同配比之混合炸藥，廣泛用於榴彈炮、破甲彈、炸彈、魚雷裝藥；因其對於人體與環境的毒害性，美國環保署甚至訂定以 Fenton 試劑處理軍事營區 NOP (Nebraska Ordnance Plant) 土壤至 5.8 mg/kg 的標準⁽⁹⁾。

今將 RDX 配置為濃度 2.04×10^{-4} M 的酸性水溶液 (pH=2.8), 以濃度為 0.72mM 與 1.44mM 的亞鐵離子溶液, 和濃度為 0.29M 的過氧化氫溶液進行 Fenton 反應, 得知 25 分鐘後, 添加 1.44mM $[\text{Fe}^{2+}]$ 的 TNT 分解率較添加 0.72mM $[\text{Fe}^{2+}]$ 的分解率增加 23.1 %; 若加入 40W 的 UV 燈照射, 則於 60 分鐘之後, 提昇添加亞鐵離子溶液濃度分別為 1.44mM 與 0.72mM 的 RDX Fenton 反應組 0.79 % 及 4.62 % 分解率, 參見圖 6。

若將 RDX 的 Fenton 反應視為一級反應, 其速率可擬為: $-d[A]/dt = k \times [A]$, 再依各種條件下之 RDX 殘餘率與時間之變化情形, 對 $\ln(A)$ 與時間 (分) 作一階線性迴歸, 其迴歸所得 R^2 均為 0.99, 線性十分良好, 再將 k 值代入半生期公式 ($t_{1/2} = \ln 2/k$), 可得知其反應速率常數與半生期則如表 6. 所示, 確知亞鐵離子濃度提昇 2 倍後, 半生期可縮短 12.8 分; 而添加 1.44mM 與 0.72mM 亞鐵離子濃度的 Fenton 反應組, 在 UV 燈照射下分別可再將半生期縮短 0.2 與 5.6 分。

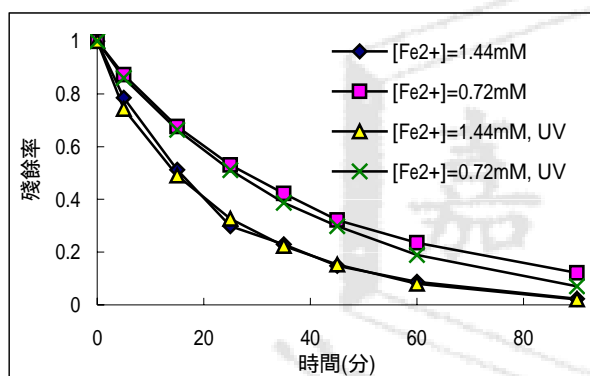


圖 6. RDX 分解率比較圖

表 6. RDX 反應速率參數與半生期表

反應條件 $[\text{Fe}^{2+}]$	不照光		40W UV 光照	
	k	$t_{0.5}$ (分)	k	$t_{0.5}$ (分)
1.44mM	0.041	16.7	0.042	16.5
0.72mM	0.023	29.5	0.029	23.9

四、結論

經由這一系列芳香族與環胺類硝化物的 Fenton 與 photo Fenton 反應研究中可知, 屬芳香族硝化物的 AP、PA、DNT、Tetryl 與 TNT, 無論是否提高亞鐵離子濃度或加上紫外光照射, 其反應分解率均大於屬環胺類的 RDX 和 HMX。

當以亞鐵離子濃度與 40W UV 照射作為條件改變因子時, 可確知在低濃度的亞鐵離子濃度條件下, UV 光照之分解效能優於高濃度亞鐵離子的反應條件; 因本研究將亞鐵離子控制為反應限量因子, 如此於高濃度亞鐵離子的硝化物 Fenton 反應中, 自能氧化釋出較為大量高氧化力的氫氧游離基與氫氧離子, 而在此環境下, UV 光照的分解效能則因亞鐵離子數量充裕, 將氧化後的三價鐵離子還原的需求度較低, 而呈現出在高濃度亞鐵離子時, 分解率提昇情形較低的實際現象; 本研究中更於各條件狀況下, 以擬一階反應的迴歸處理, 求出其分解反

應式與半生期, 清楚地比較出硝化物在各條件下的 Fenton 反應特性。

五、參考文獻

1. Urbanski, T., "Chemistry and Technology of Explosives", Vol.1, Chapter 8, p.290, Pergamon Press. Oxford (1964).
2. Hale, G.C., "The Nitration of Hexamethylene-tetramine," J. Am. Chem. Soc., 47, 2754 (1925).
3. Li ZM, Comfort SD, Shea PJ. "Destruction of 2,4,6-trinitrotoluene by fenton oxidation. Journal of Environmental Quality", 26(2) 480-487 Mar.-Apr. (1997)
4. Li ZM, Shea PJ, Comfort SD, "Fenton oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in contaminated soil slurries", Environmental Engineering Science, 14(1) 55-66 (1997).
5. Li ZM, Peterson MM, Comfort SD, Horst GL, Shea PJ, "Remediating TNT-contaminated soil by soil washing and Fenton oxidation", Science of the Total Environment, 204(2) 107-115 Sep. 26 (1997).
6. Li ZM, Shea PJ, Comfort SD, "Nitrotoluene destruction by UV-catalyzed Fenton oxidation", Chemosphere, 36(8) 1849-1865 Apr. (1998).
7. Zoh Kyung-Duk; Stenstrom, "Advanced oxidation of RDX and HMX wastes using Fenton reagents", Annu. Conf. Expo., 72nk, 2732-2747.
8. Arengo M, "Oxidizing 2,4,6-trinitrotoluene with pyrite-H₂O₂ suspensions", 39(10) 1629-1638 Oct. (1999).
9. Bier EL, Singh J, Li ZM, Comfort SD, Shea PJ. "Remediating hexahydro-1,3,5-trinitro-1,2,5-tiazine-contaminated water and soil by fenton oxidation", Environmental Toxicology and Chemistry, 18(6) 1078-1084 Jun. (1999).
10. Lu Ming-Chun, Chen Jong-Nan, Chang Cheu-Ping, "Oxidation of Dichloros with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst", Journal of Hazardous Materials, p277-288, December (1999).