

---

---

**綜 説**

---

---

**亜塩素酸漂白に就て**  
On The Chlorous Acid Bleaching.北尾 弘 一 郎  
Kōichirō KITAO

(木材化学第1研究室)

塩素の酸化物には  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  が實在している。  $\text{Cl}_2\text{O}$  は無水次亜塩素酸で  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  は無水過塩素酸であるが、亜塩素酸及び塩素酸に相當するものが存在しない。その代り亜塩素酸と塩素酸の中間の酸化段階のものとして  $\text{ClO}_2$  が存在し水にとけて  $\text{HClO}_2$  亜塩素酸と  $\text{HClO}_3$  塩素酸となる。これらの中で漂白浴の條件で強い酸化力を有するものは次亜塩素酸と亜塩素酸とだけである。次亜塩素酸塩は  $\text{Cl}_2$  をアルカリと反應させるだけで簡単に得られるという理由で漂白粉等として古くから広く使用されているが、亜塩素酸或はその塩はこの様に製法が簡単でない。工業薬品として製造され漂白に用いられる様になつたのは、今次戦争直前のことである。

前述の如く  $\text{ClO}_2$  は  $\text{HClO}_2$  の直接の無水物ではないが、製造的にも反應に於ても極めて親密であるから、こゝでは同一に扱うこととする。これが木材繊維漂白に関連して考慮せられたのは SCHMIDT<sup>1)</sup> (1921) が CROSS, BEVAN 以來の塩素處理による脱リグニン法ではリグニン以外の物質も溶解されるとし、塩素處理の代りに  $\text{ClO}_2$  水溶液を用いることを主張したのが最初であつた。然し塩素或は  $\text{ClO}_2$  處理そのものよりもそれに續くリグニン溶出工程の方が問題らしく、RITTER<sup>2)</sup> 等によつて取扱の面倒な  $\text{ClO}_2$  を用いなくても塩素處理後の溶出工程の改良により木材から正にリグニンだけを除去し、残余の炭水化物、所謂ホロセルローズを安全に入手し研究することができる様になつたのは周知の通りである。然るに近年亜塩素酸塩工業製品 ( $\text{NaClO}_2$ ) がアメリカや歐洲で得られる様になつてからこの種の研究に再び

盛に用いられる様になつたのは興味がある。

例えば WISE<sup>3)</sup> 等は木粉 5g, 水 160cc,  $\text{NaClO}_2$  1.5g, 氷醋酸 10 滴,  $70^\circ\sim 80^\circ$ , 1h の工程を 3~4 回反復して "Chlorite holocellulose"<sup>4)</sup> を得, MARCH<sup>4)</sup> によれば上記の如く粉末のみならず木材薄片或は更に厚いものでも行える様で, かくして紙の強度性質まで研究し得る程度のかかりの量のホロセルローズまで得られるに至つた。分析法に於ても CUNDY<sup>5)</sup> 等によれば, 未晒パルプの  $\alpha$ -セルローズ分析の際の漂白用に  $\text{NaClO}_2$  が便利である。

工業的繊維漂白に用いることも SCHMIDT の時代から特許が現われているが, 實用化されたのは  $\text{ClO}_2$  或は  $\text{NaClO}_2$  の工業的製造が行われて以來のことである。これらの製造は  $2\text{ClO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{NaClO}_2 + \text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  及び近年知られた  $2\text{NaClO}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{ClO}_2 + 2\text{NaCl}$  の反應により兎も角  $\text{ClO}_2$  を製造すればよい,  $\text{ClO}_2$  の製造は現在  $\text{NaClO}_3$  の還元法よりない。  $\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{HClO}_3$ ,  $3\text{HClO}_3 = \text{HClO}_4 + 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  により濃硫酸と  $\text{NaClO}_3$  を反應せしめる實驗室法も古くから知られているが, BRAY<sup>6)</sup> により  $2\text{HClO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{ClO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$  により蓆酸で還元する方法が比較的危険が少ないとせられ, SCHMIDT もこの方法を用いた。SCHMIDT の報告にその詳細がある。<sup>7)</sup>

$\text{ClO}_2$  は帯赤黄色の重いガスで爆發性があり有毒であり取扱は慎重を要する。水によく溶け ( $4^\circ\text{C}$  で 20 容) 暗綠色液となり,  $18.2^\circ$  以下では  $\text{ClO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  が安定である。加水分解して  $2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO}_2 + \text{HClO}_3$  となることは既述の通りで  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HClO}$  に比較して  $\text{HCl}$  を生じないのが良い。水溶液は暗所でかなり安定であるが光, 温度, 觸媒の影響を受けて  $2\text{ClO}_2 = \text{Cl}_2 + 2\text{O}_2$ ,  $6\text{ClO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 5\text{HClO}_3 + \text{HCl}$  等の多様な分解経過を辿るので, 遂には  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  を含むに至る。

$\text{ClO}_2$  の工業的製造についてはアメリカの Mathieson Alkali Works は 1927 に研究を開始し, 同社の VINCENT 等の報告が多く出ているが, 同社の製造法は特許以外に発表がないと思われる, ドイツでは Griesheim の I. G. 工場に 1940, スエーデンの Husum 社のクラフトパルプ工場に 1945 に製造装置を運轉したと言われ, それらの方法は還元剤として  $\text{SO}_2$  を用いるにあり,  $\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 +$

$\text{HClO}_3$ ,  $2\text{HClO}_3 + \text{SO}_2 = 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  を反應塔で行われる主反應とするが、外に少量の  $\text{HCl}$  及び  $\text{Cl}_2$  の生成を伴う。  $\text{NaClO}_3$  3~3.3mol/l,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  7~8gr. eq./l からなる反應液に sulfur burner より來る  $\text{SO}_2$  (10~15% $\text{SO}_2$ ) を吹込む。反應溫度は冷却して  $30^\circ \sim 40^\circ$  とする。反應塔は石材、炭化硅素燒成物、ポリ塩化ビニルライニング鋼板等の耐蝕材料を用う。  $\text{ClO}_2$  3800kg/day の反應塔は高さ 5.25m, 液容 20 $\text{m}^3$  のもの2基からなり、交互に運轉する。發生ガスの  $\text{ClO}_2$  濃度は約 16%,  $\text{ClO}_2$  收率は 87~90%, パルプ工場の場合は直ちに水に吸収させて漂白用に供している。

$\text{NaClO}_2$  を製造する場合には稀釋  $\text{NaOH}$  液にとかして  $\text{NaClO}_2$  と  $\text{NaClO}_3$  とを分別結晶させてもよいが、 $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{ClO}_2 = 2\text{NaClO}_2 + \text{O}_2$  の反應があるから、 $\text{H}_2\text{O}_2$  を溶かした  $\text{NaOH}$  液に  $\text{ClO}_2$  を吸収させることが行われている。他の方法は微粉狀の  $\text{Zn}$  を還元劑に用い、 $\text{Zn}$  を浮遊せしめた水に  $\text{ClO}_2$  を通じて難溶性の複塩  $\text{ZnCl}_2 \cdot [\text{Zn}(\text{ClO}_2)_2]_2$  を一應分離し、 $\text{NaOH}$  で分解させることも行われている。

その他の古い實驗室的製法は MELLER の著書にある。 $\text{NaClO}_2$  の工業的製造が上記の如く行われると共に、その性質や反應の詳細が知られて來た。<sup>9)</sup> 無水塩及び  $\text{NaClO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  が存在し、轉移點は  $38^\circ$  で前者が吸濕性がなく取扱に便である。有機物の存在の下に衝撃、加熱等により爆發することは  $\text{NaClO}_3$  塩素酸ソーダに劣らない、 $\text{S}$  と激しく反應するから容器のゴム栓は不可である、木棉手袋で扱うことは危険である、水にはよく溶け、その溶液はかなり安定であるけれども  $3\text{NaClO}_2 \rightarrow 2\text{NaClO}_3 + \text{NaCl}$ ,  $\text{NaClO}_2 \rightarrow \text{NaCl} + \text{O}_2$  の如き分解がある。 $\text{NaClO}_2$  は  $\text{NaClO}$  次亜塩素酸ソーダに比し後述の如く酸化力は遙に弱く、中性では亞砒酸を直ちに酸化し得ない程である。然し  $\text{NaClO}_2$  水溶液を醋酸で酸性にすると除々に  $\text{ClO}_2$  を發生し、強い酸化漂白力を發揮する。  $\text{pH}=4$  のときより  $\text{pH}=2.5$  及び溫度を  $62^\circ\text{C}$  にすると著しい。この時 4mol の chlorite から 2mol の  $\text{ClO}_2$  を發生し、液中に 1mol の chlorate 及び 1mol の chloride を生ずると言われ、 $\text{Cl}_2$  及び  $\text{Cl}_2\text{O}$  はかゝる微酸性では生成しないが、 $\text{NaClO}_2$  を濃  $\text{HCl}$  に加えれば  $\text{Cl}_2$  及び  $\text{Cl}_2\text{O}$  を發生する。 $\text{NaClO}_2$  の水溶液に  $\text{ClO}^-$  を加えると  $\text{pH}=11$  以下の微アルカリ性及び酸性で

$\text{ClO}_2$  の発生が著しく促進される。  $\text{NaClO}_2 + 2\text{HClO} = 2\text{NaCl} + \text{NaClO}_3 + 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。従つて微アルカリ性でも漂白が行えることになり、前記の醋酸酸性では漂白装置の腐蝕の問題があるのに對して重要である。  $\text{pH} = 11$  以上の強いアルカリ性では  $\text{NaClO}_2 + \text{NaClO} \rightarrow \text{NaClO}_3 + \text{NaCl}$  となつて chlorate 生成の方に傾く、漂白に關連して他の重要な反應は  $\text{Cl}_2$  との反應である。  $2\text{NaClO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl} + 2\text{ClO}_2$ 、この反應も強いアルカリ性では chlorate 生成の方に傾く。  $\text{NaClO}_2$  の溶液に  $\text{Cl}_2$  を導入し発生する  $\text{ClO}_2$  を aeration によつて運び去る場合は轉化の能率は 97% 以上にも達するので  $\text{NaClO}_2$  より  $\text{ClO}_2$  を発生するのに能率の良い方法である。然し系から  $\text{ClO}_2$  を除かない場合は chlorate がかなり生成する。

以上の諸反應は acid activation, hypochlorite activation, chlorine activation と言われ  $\text{NaClO}_2$  を用いる漂白はこれらいづれかの反應を利用して行われる。

chlorite 系の漂白は繊維、織布、パルプ等各種のものに用い得るが、その中最重要な用途はクラフトパルプの漂白であるらしい。クラフト本来の強靱性を保存しつつ漂白された紙は最も強い白い紙であつて、特殊の用途があり高價であるから、漂白に當つてかなりのコスト高も許容せられるらしい。クラフトパルプは 10% 附近の大量のリグニンを含むからかなり過度の漂白を必要とし、従つて hypochlorite 系の一段漂白では強度の低下が著しいので、一般に段數の多い多段漂白が行われている。従つてコストの點で  $\text{ClO}_2$  漂白と大差がないとも言われている<sup>10)</sup>。次亜塩素酸塩漂白液の場合に遊離の  $\text{HClO}$  は非常に酸化力が強いので  $\text{HClO}$  濃度が最大になる中性附近ではオキシセルローズ生成による繊維傷害が甚しく又酸性では漂白が不完全であるので、通常微アルカリで行われ、この時白色度最大、塩素消費率は最少である。一方 chlorite は hypochlorite より弱い酸化力を有する。但し過酸化ソーダより強い。有効塩素 1g/l の  $\text{NaClO}_2$  溶液の酸化電位は  $\text{pH} = 4$  に於て 1n. 水素電極基準で 0.79V,  $\text{pH} = 9$  に於て 0.66V, これに對して  $\text{NaOCl}$  では同じ濃度で  $\text{pH} = 7 \sim 10$  に於て 1.2~0.95V と言われ、これによれば酸性に於ける chlorite がアルカリに於ける hypochlorite より溫和な酸化力を有することがわかる。従つて繊維素の膨潤の低い微酸性乃至中性に近い状態で漂白を行うことができるから織

維素の損傷も少く収量も良い筈である。以上によつても亜塩素酸系漂白の卓越性が認められる。然して本来は酸性で行うのが良いが、装置腐蝕の懸念があるならば前述の如く微アルカリ性でも漂白を行い得る hypochlorite activation, chlorine activation の方法がある。

終りにパルプ漂白の實例を挙げると VINCENT<sup>11)</sup> は acid activation の場合、パルプに對し有効塩素 0.4%；pH=4, 75°C；hypochlorite activation の場合、NaClO<sub>2</sub> 態有効塩素 0.4%，NaOCl 態有効塩素 0.8%，pH=8.5~9, 40°C；chlorine activation の場合、NaClO<sub>2</sub> 態有効塩素 0.4%，Cl<sub>2</sub> 態有効塩素 0.25%，pH=6 とした。最後の場合は acid activation の場合より稍コストが低いのは當然である。LAURENCE<sup>12)</sup> は Southern pine 材のクラフトパルプの漂白にはパルプ濃度 5%，150°F, 4h, pH=3.9, NaClO<sub>2</sub> 態有効塩素 0.5% で acid activation による漂白を行い、未晒白色度 68.4 より晒白色度 83.9 にしており、hypochlorite activation では 110°F, 2h, pH=8.5, NaClO<sub>2</sub> 態有効塩素 0.5%，Ca(OCl)<sub>2</sub> 態有効塩素 1% を用いて同じ未晒から白色度 83.8 にしている。

## 文 献

- 1) SCHMIDT, Ber., 54, 1860 (1921).
- 2) RITTER 等, Ind. Eng. Chem., 25, 1250(1931) ; Paper Trade Journ., 104, Nr19, 49(1937).
- 3) WISE 等, Paper Trade Journ., 122, Nr2, 35 (1946).
- 4) MARCH, 同誌, 127, Nr 17, 51(1948).
- 5) CUNDY, SECK, 同誌, 124, Nr 18, 36 (1947).
- 6) BRAY, Zts. Phys. Chem., 54, 569 (1906).
- 7) 前出 SCHMIDT.
- 8) AXEL HEILBORN, 英譯は Paper Trade Journ., 128, Nr 1, 21 (1949).
- 9) VINCENT 等, Ind. Eng. Chem., 32, 899 (1940).
- 10) RUSSEL, Paper Trade Journ., 128, Nr 12, 105 (1949).
- 11) VINCENT, RUSSEL, WOODSIDE, 同誌, 121, Nr 20, 25 (1945).
- 12) LAURENCE, 同誌, 124, Nr 21, 38 (1947).