

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 Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_7 が實在している。 Cl_2O は無水次亜塩素酸で Cl_2O_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 ClO_2 が存在し水にとけて HClO_2 亜塩素酸と 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 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 ClO_2 は 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 SCHMIDT¹⁾ (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 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 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、RITTER²⁾ 等によつて取扱の面倒な 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 (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 WISE³⁾ 等は木粉 5g, 水 160cc, 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"⁴⁾ を得, MARCH⁴⁾ 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 CUNDY⁵⁾ 等によれば, 未晒パルプの α -セルローズ分析の際の漂白用に 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 ClO_2 或は 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 ClO_2 を製造すればよい, ClO_2 の製造は現在 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 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, BRAY⁶⁾ 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。⁷⁾

ClO_2 は帯赤黄色の重いガスで爆発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°C で 20 容) 暗綠色液となり, 18.2° 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 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 Cl_2 , HCl , HClO_4 を含むに至る。

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. 工場で 1940, スエーデンの Husum 社のクラフトパルプ工場で 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 SO_2 を用いるにあり, $\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 +$

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 HCl 及び Cl_2 の生成を伴う。 NaClO_3 3~3.3mol/l, H_2SO_4 7~8gr. eq./l からなる反應液に sulfur burner より來る SO_2 (10~15% 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。 ClO_2 3800kg/day の反應塔は高さ 5.25m, 液容 20 m^3 のもの2基からなり、交互に運轉する。發生ガスの ClO_2 濃度は約 16%, 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。

NaClO_2 を製造する場合には稀釋 NaOH 液にとかして NaClO_2 と 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、 H_2O_2 を溶かした NaOH 液に 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 Zn を還元劑に用い、 Zn を浮遊せしめた水に 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、 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。 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⁹⁾。無水塩及び $\text{NaClO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が存在し、轉移點は 38° 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 NaClO_3 塩素酸ソーダに劣らない、 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。 NaClO_2 は 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 NaClO_2 水溶液を醋酸で酸性にすると除々に 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°C にすると著しい。この時 4mol の chlorite から 2mol の 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、 Cl_2 及び Cl_2O はかゝる微酸性では生成しないが、 NaClO_2 を濃 HCl に加えれば Cl_2 及び Cl_2O を發生する。 NaClO_2 の水溶液に ClO^- を加えると $\text{pH}=11$ 以下の微アルカリ性及び酸性で

ClO_2 の發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 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。 NaClO_2 の溶液に Cl_2 を導入し發生する 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 NaClO_2 より ClO_2 を發生するのに能率の良い方法である。然し系から 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 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。クラフト本來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 ClO_2 漂白と大差がないとも言われている¹⁰⁾。次亜塩素酸塩漂白液の場合に遊離の HClO は非常に酸化力が強いので 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 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 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 VINCENT¹¹⁾ 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、NaClO₂ 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、NaClO₂ 態有効塩素 0.4%，Cl₂ 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。LAURENCE¹²⁾ 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, NaClO₂ 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, NaClO₂ 態有効塩素 0.5%，Ca(OCl)₂ 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).