

# 亜塩素酸ソーダの製造に関する研究(第1報)

## Na-Amalgam と $\text{ClO}_2$ の反応について

藤 井 龍  
嘉 藤 敦 己  
木 本 龍 男

### Studies on Sodium Chlorite Manufacture [1] Reactions Between Sodium Amalgam and Chlorine Dioxide

Toru Fujii  
Atsumi Kato  
Tatsuo Kimoto

In the production of sodium chlorite by reduction of aqueous solutions of chlorine dioxide, a number of reducing agents may be used. In these studies, we used the sodium amalgam, and the production rate of sodium chlorite in the various concentration of  $\text{ClO}_2^-$  at the temp.  $16\sim 18^\circ\text{C}$ ,  $26\sim 28^\circ\text{C}$  has been studied. The result obtained were as follows:

- (1) The production rate of sodium chlorite became smaller as  $\text{ClO}_2^-$  concentration rose, especially above  $2.5\text{mol/l}$ . The rates are shown in the following order:

temp. $16\sim 18^\circ\text{C}$		temp. $26\sim 28^\circ\text{C}$	
$\text{NaClO}_2$ mol/l	Rate mol/m. <sup>2</sup> hr.	$\text{NaClO}_2$ mol/l	Rate mol/m. <sup>2</sup> hr.
0.03~0.11	35.1	0 ~0.21	53.4
0.25~0.42	31.5	0.21~0.42	39.6
0.84~1.03	18.4	0.94~1.07	22.1
2.19~2.33	15.5	1.75~1.81	13.5
3.25~3.30	5.2	3.00~3.04	4.5

- (2) In spite of a rise in  $\text{ClO}_2$  concentration, the dissolved chlorine dioxide in sodium chlorite solution remained practically unvaried.
- (3) The oxidation potential of  $\text{ClO}_2\text{—NaClO}_2$  aqueous solution was also studied.

## 1. まえがき

一般に二酸化塩素による漂白は、パルプその他の大口用途のみに限られるが、この二酸化塩素を還元して亜塩素酸ソーダとすれば白色結晶性の粉末となり、安定性も高く、輸送も簡単な上に漂白装置も小型のできる。高級織物の漂白、染色での利用、食品類の漂白等、小口用途に使用される。

亜塩素酸ソーダの製造方法は通常二酸化塩素の還元によって行われるが、この還元剤として、過酸化水素、Zn Cd Al 金属粉末、カーボン、硫黄、PbO 等を使用してカセイソーダと二酸化塩素を反応させている。一方アルカリ金属アマルガムを還元剤として用いる方法が MacMullin 氏等によって述べられているが、この方法は水銀法食塩電解で生成する Na-Amalgam の利用法的一端として興味を持たれる。そこで

Na-Amalgam 法による亜塩素酸ソーダの製造法を検討するため、Na-Amalgam と  $\text{ClO}_2$  溶液の反応について若干の実験を行ったので、以下報告する。

## 2. 実験条件

Amalgam 法による亜塩素酸ソーダの製造工程は Na-Amalgam で  $\text{ClO}_2$  を還元する反応工程と生成した  $\text{NaClO}_2$  溶液の濃縮工程からなる。したがって反応工程で生成する  $\text{NaClO}_2$  溶液の濃度が高いほど濃縮工程の負担が軽くなり有利となるが反応液中の  $\text{ClO}_2^-$  濃度が高くなった場合に  $\text{ClO}_2$  の還元が円滑に進行するか否かを調査する必要がある。一定条件で Na-Amalgam を種々の  $\text{NaClO}_2$  濃度の  $\text{ClO}_2$  溶液と接触反応を行わせた。

### [1] 実験装置

陰性面積  $0.66\text{dm}^2$  の水銀電解そうと Amalgam 流

動面  $1.5 \text{ dm}^2$  の反応そうを試作し、ガラス短管を  $65 \text{ cm}$  充填した径  $2''$  の充填塔とを組合せ、 $6 \text{ V}$ 、 $36 \text{ A}$  セレン整流器で通電、生成せる  $\text{Na-Amalgam}$  を水洗後反応そうに流入させ、充填塔で  $\text{ClO}_2$  ガスと向流接触して  $\text{ClO}_2$  を飽和した反応液と接触反応を行い、 $\text{Amalgam}$  も反応液もともに循環して反応温度を一定に保つために冷却を行った。実験装置は Fig. 1 に示したようである。

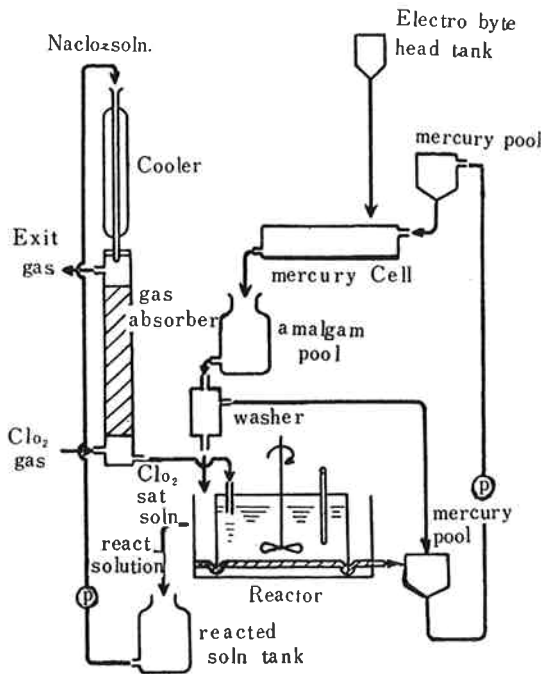


Fig. 1 Experimental apparatus.

## 〔2〕実験方法

文献によれば、 $\text{Na-Amalgam}$  と  $\text{ClO}_2$  溶液の反応を収率良く進めるには、反応液と  $\text{Amalgam}$  の電位差を飽和甘汞電極で測定して  $+0.5 \sim -2.0 \text{ V}$  の範囲に

在るように、又、そのためには  $\text{Amalgam}$  濃度を  $\text{Na}$  含量  $0.08 \sim 0.1\%$  以下とし、反応温度を  $25 \sim 30^\circ \text{C}$  以下に抑え、反応液の  $\text{pH}$  を  $8.0 \sim 9.5$  にする必要があるとされている。そこで本実験では、反応液側はまず水から出発して冷却管を通じて冷水で冷却し、 $\text{ClO}_2$  吸収塔で  $\text{NaClO}_2$  溶液に塩素-空気を吹込ませて発生せる  $10\%$  程度の  $\text{ClO}_2$  ガス (本来は  $\text{NaClO}_3$  溶液に  $\text{H}_2\text{SO}_4$  と  $\text{SO}_2$  を作用させて  $\text{ClO}_2$  を発生させるものであるが、一定な組成の  $\text{ClO}_2$  ガスを小量単位で供給するためにこの方法を採用した。)に接触吸収せしめ、 $\text{ClO}_2$  で飽和した液を反応そうに入れて、ここで  $\text{Na-Amalgam}$  と  $1.5 \text{ dm}^2$  の接触面で反応させ、反応そうにはかきまぜ器を付けて一定回転を与え溶存  $\text{ClO}_2$  の  $\text{Na-Amalgam}$  面への拡散を助けた。反応そうを流出した反応液は、再びポンプで冷却管に入り循環が行われた。 $\text{Na-Amalgam}$  側は、陰極面積  $0.66 \text{ dm}^2$  の水銀そうに水銀を流し、セレン整流器から  $25 \sim 35 \text{ A}$  通電して食塩電解を行い、流出する  $\text{Amalgam}$  を  $3 \text{ l}$  の  $\text{Amalgam pool}$  から水銀そうに循環し、 $\text{Amalgam}$  濃度が  $0.1\%$  前後になったとき、循環  $\text{Amalgam}$  の一部を水洗 Box を経て反応そうに流し、流出する  $\text{Amalgam}$  の濃度が  $0.01\%$  程度になるよう流量を調節し、且つ反応液の  $\text{pH}$  を  $8.0 \sim 9.5$  の範囲に保つように調節した。更に、入口  $\text{Amalgam}$  濃度が大きく変動しないように通電電流を調節する方法を採用した。この方法で実験を操作し、条件が定常状態に入ってから  $30$  分間隔で解析のための反応液 Sampling を行い、成分の分析を行った。

## 〔3〕実験条件

実験条件は次のようであった。

分析は反応そう出口の反応液を  $30 \text{ 分} \sim 1 \text{ 時間}$  ごとに

Table 1 Experimental condition

Reactant	Condition
$\text{ClO}_2$ gas	Flow rate ; $120 \sim 140 \text{ l/hr}$ . Component (volume %) ; $\text{ClO}_2$ $12.5 \sim 13.5$ , $\text{Cl}_2$ $0.3 \sim 0.4$ $\text{ClO}_2/\text{Cl}_2$ mol ratio ; $40 \sim 50$
Reacted solution	Recirculation rate ; $35 \text{ l/hr}$ . Component ; $\text{NaClO}_2$ $0 \sim 300 \text{ g/l}$ , dissolved $\text{ClO}_2$ —Inlet $4 \text{ g/l}$ Outlet $2.5 \text{ g/l}$ $\text{pH}$ ; $8.0 \sim 9.5$ Temperature ; $26 \sim 28^\circ \text{C}$ & $16 \sim 18^\circ \text{C}$
$\text{Na-Amalgam}$	Flow rate ; $1.5 \sim 2.5 \text{ l/hr}$ . Component ; $\text{Na}$ (weight %) Inlet $0.07 \sim 0.11\%$ Outlet $0.005 \sim 0.01\%$ temperature ; Inlet $20 \sim 22^\circ \text{C}$

採取し、直ちに希釈して反応を停止し、その液を供試液として  $\text{FeSO}_4\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  法にて酸化物 Total を、緩衝剤を入れて中性に保った KI 溶液を使用してヨードメトリーで  $\text{ClO}_2$  および  $\text{NaClO}_2$  を分離分析し、Volhäft 法にて食塩を定量した。

### 3. 実験結果および考按

#### 〔1〕 反応速度

$\text{NaClO}_2$  の生成は、Na-Amalgam 表面で溶存  $\text{ClO}_2$  が還元されて  $\text{ClO}_2^-$  になるものと考えられるが、 $0.015\text{m}^2$  の反応面で還元された  $\text{NaClO}_2$  の生成速度は Table 2 のようであった。

この結果から見れば、反応液中の  $\text{ClO}_2^-$  濃度の上昇に伴って  $\text{NaClO}_2$  の生成速度が低下することは明らかで、特に  $2.5\text{mol/l}$  以上では著しく減退する。Na-Amalgam と  $\text{ClO}_2$  の反応は反応液中の溶存  $\text{ClO}_2$  濃度によって大きく影響を受けるが、 $\text{ClO}_2^-$  濃度の異なる水溶液に  $\text{ClO}_2$  ガスを吹込んでその平衡濃度を測定した結果は Table 3 に示したように、 $\text{ClO}_2^-$  濃度が  $0\sim 4.4\text{mol/l}$  に変動しても  $0.062\text{mol/l}$  前後でほとんど変わらないようである。本実験では常に  $12\sim 13\%$   $\text{ClO}_2$  ガスで飽和せる液を Na-Amalgam に接触させているから、 $\text{ClO}_2$  濃度上昇に伴う  $\text{NaClO}_2$  生成速度の減退は、 $\text{ClO}_2$  加水分解が進行しにくくなること、 $\text{ClO}_2$ 、 $\text{ClO}_2^-$  の拡散速度の減少、Na-Amalgam と反応液の Potential 低下など他の要因によるものと考えられる。

Table 2 Effect of  $\text{ClO}_2^-$  concentration on react. rate

temp. 16~18°C		temp. 26~28°C	
$\text{NaClO}_2$ mol/l in reacted solution	Production rate mol/m <sup>2</sup> . hr.	$\text{NaClO}_2$ mol/l in reacted solution	Production rate mol/m <sup>2</sup> . hr.
0.03~0.11	35.1	0~0.21	53.4
0.10~0.25	31.1	0.21~0.42	39.6
0.25~0.42	31.5	0.47~0.55	32.6
0.43~0.52	23.2	0.81~0.91	33.5
0.84~1.03	18.4	0.94~1.07	22.1
1.47~1.56	18.2	1.12~1.17	22.2
2.19~2.33	15.5	1.17~1.23	21.8
2.33~2.38	10.0	1.43~1.48	19.3
2.78~2.83	11.1	1.75~1.81	13.5
3.25~3.30	5.2	2.20~2.24	5.1
3.27~3.34	6.4	2.00~3.04	4.5

Table 3 Solubilities of  $\text{ClO}_2$  in  $\text{NaClO}_2$  soln. temp. 20°C

$\text{NaClO}_2$ mol/l	0	0.586	1.125	2.20	3.33	4.40
$\text{ClO}_2$ mol/l	0.625	0.630	0.620	0.605	0.648	0.645

水に対する  $\text{NaClO}_2$  の溶解度は  $17^\circ\text{C}$  で  $39\%$ 、 $30^\circ\text{C}$  で  $46\%$  となっているが、この濃度まで反応工程で上昇させることは困難で、諸文献に見られる  $2.6\text{mol/l}$  ( $20\text{ weight } \%$ ) 程度までが限界であろう。

#### 〔2〕 反応液 pH

反応液の pH が変化すると反応生成物に Fig. 4 に見られるような相異が現われる。

Table 4 Effect of pH on product

No.	Condition		Conc. of $\text{NaClO}_2$ mol/l	Product component %		
	temp. °C	pH		$\text{NaClO}_2$	$\text{NaClO}_3$	$\text{NaCl}$
1	25.5 ~27.2	12.5 ~12.8	0.39 ~0.76	35.4	52.7	11.9
2	26.5 ~28.3	10.5 ~11.9	0.13 ~0.64	49.0	38.5	12.5
3	25.0 ~27.0	9.2~9.9	0.18 ~0.51	63.4	28.4	8.2
4	15.8 ~18.5	8.0~9.2	0.84 ~1.03	43.5	43.1	13.4
5	15.8 ~18.0	7.3~7.8	1.23 ~1.33	36.8	37.0	26.2

No. 1, 2, 3 を比較すれば pH 10以上のアルカリ性になるにつれて  $\text{NaClO}_3$  が生成しやすくなることがわかるが、これは



の副反応が進行するためと考えられる。更に、反応液が  $7\sim 8$  の中性に近づくと  $\text{NaCl}$  の生成が顕著になるが、これは  $\text{ClO}_2$  の Na-Amalgam による還元が追次反応で  $\text{ClO}_2 \rightarrow \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{Cl}^-$  と還元が進み、 $\text{ClO}_2^- \rightarrow \text{Cl}^-$  の反応が酸性に近づくと進行しやすくなるためと考えられる。したがって反応液の pH を  $8.0\sim 9.5$  に保つことも収率向上のために必要な条件である。

#### 〔3〕 酸化還元電位

$\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_2$  水溶液の各濃度での酸化電位を、飽和甘汞電極、白金電極で測定した結果を Tab. 5 に示した。

酸化電位は溶液の水素濃度イオンによって著しく影響されるので、 $\text{ClO}_2^-$  濃度が高くなると、 $\text{ClO}_2$  の加水分解による解離が抑えられ、水素イオン濃度が低くなって、電位が卑に傾く。したがって、 $\text{ClO}_2^-$  濃度がある程度以上になると反応液の酸化電位はほとんど変

**Table 5** Oxidation potential of ClO<sub>2</sub> in NaClO<sub>2</sub> soln. temp. 20.5°C

NaClO <sub>2</sub> mol/l 0			1.11			2.21			4.42		
ClO <sub>2</sub> mol/l	pH	Eh <sub>0</sub> V	ClO <sub>2</sub> mol/l	pH	Eh <sub>0</sub> V	ClO <sub>2</sub> mol/l	pH	Eh <sub>0</sub> V	ClO <sub>2</sub> mol/l	pH	Eh <sub>0</sub> V
0.00	9.30	0.370	0.00	12.00	0.780	0.00	8.9	0.765			
0.004	6.65	1.020									
0.009	5.55	1.042	0.014	11.65	0.815	0.017	8.76	0.800	0.008	8.9	0.790
0.020	3.45	1.120				0.028	7.80	0.830			
0.032	3.32	1.150	0.060	8.25	0.870	0.035	7.06	0.842	0.035	6.65	0.837
0.062	3.20	1.175	0.066	6.80	0.885	0.056	6.57	0.852	0.053	6.30	0.852
			0.077	6.60	0.890	0.079	6.39	0.862			

らなくなり、ClO<sub>2</sub> の溶存濃度の相違による差が小さくなって、これが Na-Amalgam の還元速度におよぼす影響も小となる。

〔4〕溶存 ClO<sub>2</sub> 濃度の影響

ClO<sub>2</sub>ガスを水に溶解すると、液中の溶存 ClO<sub>2</sub> は、たとえば、25°C、分圧34.5mmHg では0.0445mol/l、22.1mmHgでは0.027mol/l、40°C、分圧34.2mmHgでは0.0237mol/lと、液温、ClO<sub>2</sub>分圧で変化するが、反応液中の ClO<sub>2</sub> 濃度が下ると  $\frac{d[ClO_2^-]}{dt} = k[ClO_2]$

の関係から NaClO<sub>2</sub> の生成速度が低下するのみならず、食塩生成、塩素酸ソーダ生成の副反応が起りやすくなるので、反応液中の ClO<sub>2</sub> 濃度は高く保つべきである。

ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度が高くなると溶存 ClO<sub>2</sub> 濃度以外のものが反応を律速するようになり、特に反応液かくはんの影響が大になることから考えると ClO<sub>2</sub> の Amalgam 表面への移動、NaClO<sub>2</sub> の液中への拡散が大きな要因になるものであろう。

**Table 6** Effect of ClO<sub>2</sub> concentration

React condition				Production rate NaClO <sub>2</sub> mol/m. <sup>2</sup> hr.	Product %		
temp. °C	pH	NaClO <sub>2</sub> mol/l	ClO <sub>2</sub> gas%		NaClO <sub>2</sub>	NaClO <sub>3</sub>	NaCl
26.1~26.5	8.4~9.1	0.21~0.42	14.4	39.6	60.5	29.5	10.0
26.5~27.0	9.1 } 9.4	0.28~0.33	8.7	16.7	42.2	39.2	13.6

**Table 7** Effect of stir on production rate

No.	React condition					NaClO <sub>2</sub> Production rate mol/m. <sup>2</sup> hr.
	temp. °C	pH	Conc. of NaClO <sub>2</sub> mol/l	ClO <sub>2</sub> gas (V %)	stir	
1	15.8~18.0	7.8~8.3	1.23~1.33	13.5	non.	8.25
2	17.0~19.0	7.7~8.9	1.30~1.36	13.3	non.	9.7
3	7.5~18.9	8.6~8.9	1.32~1.40	13.3	stir	16.95
4	17.5~18.5	8.5~9.4	1.47~1.56	13.2	stir	18.2

4. むすび

Amalgam 法による 亜塩素酸ソーダ 生成 の 条件を 検討すべく、種々の NaClO<sub>2</sub> 濃度溶液中で ClO<sub>2</sub> を

Na-Amalgam にて還元した実験の報告で、要点は次のとおりである。

- (1) 16~18°C, 26~28°C の両温度範囲で実験を行ったが、いずれも ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度上昇に伴って NaClO<sub>2</sub>の

生成速度が鈍り、實際上  $\text{NaClO}_2$  濃度を 20%以上にするには困難で 2.5mol/l 程度が濃度上昇の限界である。

- (2)  $\text{ClO}_2$  の溶解度は気相  $\text{ClO}_2$  分圧が同じであれば、液中の  $\text{ClO}_2^-$  濃度の影響を受けず約 0.06mol/l (20°C) であるに拘らず、 $\text{NaClO}_2$  の生成に対する  $\text{ClO}_2^-$  濃度効果が大きいのは、 $\text{ClO}_2$  の移動速度の減少、引いては Amalgam 接触面での  $\text{ClO}_2$  濃度の低下が大きな要因であろう。
- (3)  $\text{ClO}_2$ - $\text{ClO}_2^-$  水溶液の酸化還元電位は  $\text{ClO}_2^-$  濃度の低い所では  $\text{ClO}_2$  の溶存濃度によって著しい影響を受けるが、ある程度以上  $\text{ClO}_2^-$  濃度が上るとその

影響は小さくなり、12~13%  $\text{ClO}_2$  ガスの平衡濃度では約 0.85V である。

#### 文 献

- 1) Brit. P. 764, 019(1954)
- 2) CCCP. 110, 046(1957)
- 3) 当社研究報告・中森：二酸化塩素の Na-Amalgam による還元 (第1報)
- 4) 中村：塩素及び塩素漂白剤
- 5) MacMullin : Chem. Eng. Progress, 46, 440 (1950)