

次亜塩素酸ナトリウムの品質

松 田 義 征

On the Quality of Commercial Sodium Hypochlorite

Yoshiyuki MATSUDA

To date, the major use for sodium hypochlorite has been in the treatment of waste-water and drainage, and so its quality is usually checked simply in terms of the concentration of available chlorine. In recent years, however, this chemical has become to replace liquid chlorine as the disinfectant for water supplies. It also finds wider uses in bleaching clothes and tablewares.

In the present paper, the following problems associated with the quality of sodium hypochlorite have been examined in order to meet the requirements of the customers:

- 1) The effects of alkaline concentration and temperature on the precipitate formation in the water systems.
- 2) The stability of sodium hypochlorite toward the alkaline concentration and temperature.
- 3) The stability of sodium hypochlorite toward heavy metal ions.
- 4) The solubility of ferric ion in sodium hypochlorite solution.
- 5) The decomposition mechanism of sodium hypochlorite and its theoretical aspects.

1. 緒 言

従来、次亜塩素酸ナトリウム（以下次亜曹と記す）は、おもに廃水および下水の処理などに使用されて来たため、その品質も特に問題にされず、単に有効塩素の濃度管理程度でよかった。

しかし、浄水用殺菌剤としての液化塩素から次亜曹代替使用、および漂白剤の原料使用には、有効塩素濃度のほか、アルカリ濃度、鉄等重金属濃度、安定性および色相等、新たな品質管理が必要となった。

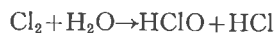
筆者らはこれらユーザーからの品質要求に応ずべく、品質の向上に努めた。ここにこの過程で得られた知見を報告する。

2. 浄水場用次亜塩素酸ナトリウムの品質

浄水場用殺菌剤として使用される液化塩素は、高压ガスであり劇毒物であるため、十分な管理が必要である。そのため最近、新しく整備される浄水場では、危険性の少ない次亜曹が使用されるようになった。塩素ガスと次亜曹の相違は、塩素ガスは水に溶解して酸性を示すが、次亜曹はアルカリ性を示す点である。

通常浄水場での薬剤添加は希釈用水道水配管に薬剤を

注入し着水井（原水系）に加える方法をとる。（Fig. 1）pH 12~13、有効塩素12.5%の次亜曹を希釈水道水で100倍に希釈すると希釈後配管内の pH は理論上 pH 10~11（実際は希釈水道水のバッファー効果で少し低い値を示す。）有効塩素0.125%となる。塩素ガスで同じ有効塩素濃度にするると、下記反応式より



$$\frac{35.5 \times 2 \text{ g} / 100 \text{ ml}}{0.125 \text{ g} / 100 \text{ ml}} = \frac{36.5 \text{ g} / 100 \text{ ml}}{a \text{ g} / 100 \text{ ml}}$$

$$a = 0.064 \text{ g} / 100 \text{ ml} \quad (\text{尚塩素ガスの溶解度は、} 25^\circ\text{C} \text{ で} 0.65 \text{ g} / 100 \text{ ml})$$

塩酸生成量は 0.064 g/100 ml で塩酸濃度として 0.0175N となり理論値では pH 1.76 の溶液となる。

以上に記したように、その酸、アルカリ濃度には相当の差が認められる。

塩素ガスの代替として使用する次亜曹のアルカリ分は、薬剤注入工程で、希釈用水道水中のマグネシウムおよびシリカ等と反応して沈澱物を生成し、その結果、希釈用水道水パイプの詰りを起こす。

そのため、次亜曹のアルカリ濃度は沈澱生成を起こさない一定濃度以下にする必要がある。Table 1に日本水道規格を示す。

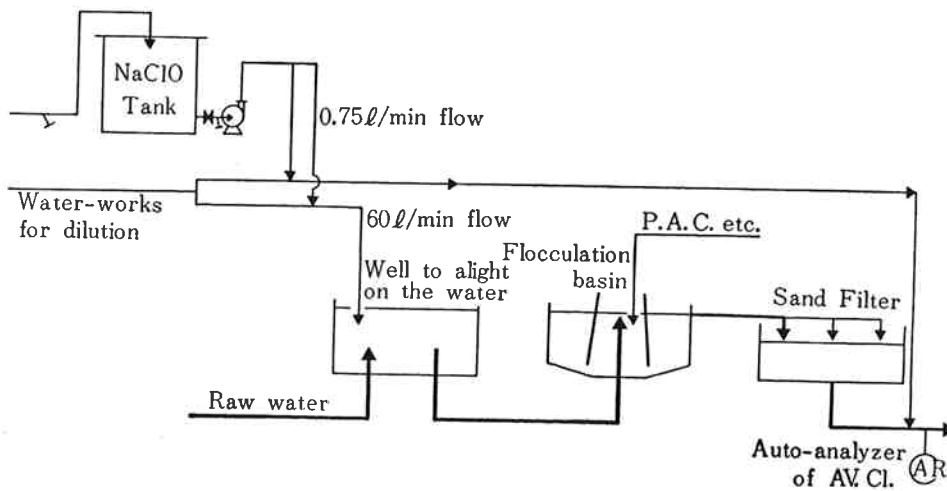


Fig. 1

Table 1 Sodium pyochlorite for Japanese water-works articles

Available Chlorine (%)	Over	5
Free Alkali (%)	Below	2
Insoluble Part (%)	Below	0.01
Hg (ppm)	Below	1
As (ppm)	Below	1
Pb (ppm)	Below	1

〔1〕 沈澱生成物の検討結果

次亜曹を使用した、浄水場で希釈水道水パイプに詰りが生じた。

その原因を調べるため沈澱物の分析を行った。得られた結果を Table 2 に示す。

Table 2 に示すように沈澱物の主な成分はマグネシウム、カルシウムおよびシリカである。

Table 2 Analysis of precipitation

Dry base at 105°C

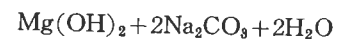
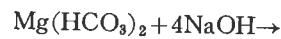
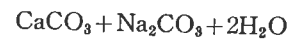
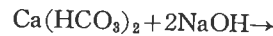
Mg(OH) ₂	(%)	50.57
SiO ₂	(%)	16.73
NaCl	(%)	13.08
Al(OH) ₃	(%)	2.02
CaCO ₃	(%)	2.34
Fe(OH) ₃	(%)	1.04
Balance	(%)	14.22
Total	(%)	100
PO ₄ ³⁻	(%)	n. d.
CO ₃ ²⁻	(%)	1.08
Cl ⁻	(%)	5.33
SO ₄ ²⁻	(%)	n. d.

Table 3 に示すように発光分光分析により確認した結果その他の成分は、微量もしくは検出されなかった。

Table 3 Emission spectro analysis

Mg, Si, Fe,	S
Na,	M
Ca, Al, Ti,	W
Cu, Zn,	WW
Sr, Ba, Cr, Co, Ag, B, Mo, W, Cd,	
As, Mn, Pb, Li, K, Be, V, S, Bi, Ni,	n. d.
Sn, Sb,	

浄水場希釈水道水の水質は Table 4 に示す通りで、カルシウムおよびマグネシウムの沈澱生成反応は



と思われる。

Table 4 Analysis of water-works

Ca	(mg/l)	15.8
Mg	(mg/l)	3.5
SiO ₂	(mg/l)	21
Al	(mg/l)	0.08
Fe	(mg/l)	0.05
pH		7.92
H ₂ CO ₃	(mg/l)	1.0
HCO ₃ ⁻	(mg/l)	44.5
CO ₃ ²⁻	(mg/l)	0.2

なお、陰イオンとしてリン酸根および硫酸根は検出されず、沈澱生成は単に次亜曹中のアルカリ分との反応であることが確認できる。

〔2〕 沈澱生成の要因

希釈水道水に次亜曹を添加して、その沈澱生成状態を調べた。得られた結果を Table 5 にその沈澱生成の状態をFig. 2, 3, 4に示す。

Table 5に示すように次亜曹添加後の希釈水道水のpH 値が10.5付近以上で沈澱生成を生ずることが認められた。

Table 5 Effect of precipitation by added sodium hypochlorite

added ratio NaClO /W.W.	PH of sodium hypochlorite		
	12.0	13.0	13.5
1/100	① pH 9.18	⑤ pH10.40	⑨ pH11.08
1/ 50	② pH 9.58	⑥ pH10.63	⑩ pH11.57
1/ 25	③ pH 9.93	⑦ pH11.27	⑪ pH11.93
1/ 10	④ pH10.40	⑧ pH11.75	⑫ pH12.32

- (1) No. in ○ is a test-tube No. of Fig. 1, Fig. 2 and Fig. 3.
- (2) The PH value read the PH of the solution after added sodium hypochlorite.
- (3) ①②③④ and ⑤ is not precipitating ⑥ was precipitating after 2 days stand. ⑦⑧⑨⑩⑪ and ⑫ is precipitating.

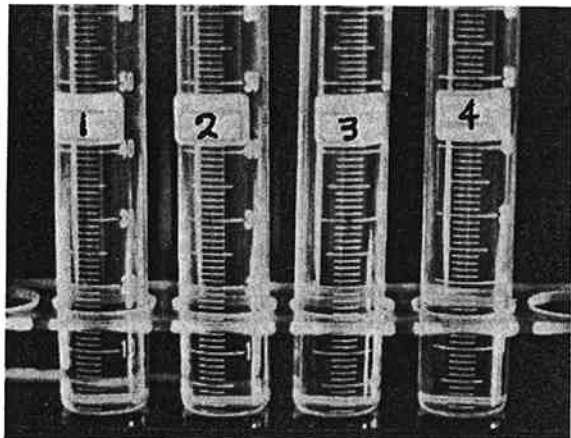


Fig. 2 is the test-tube, added sodium phpoclorite of pH 12 at the ratio of 1 to 100 from 1 to 10. All is not forming precipitation.

Fig. 2 Effect of formation for precipitation by addition of sodium phpoclorite (1)

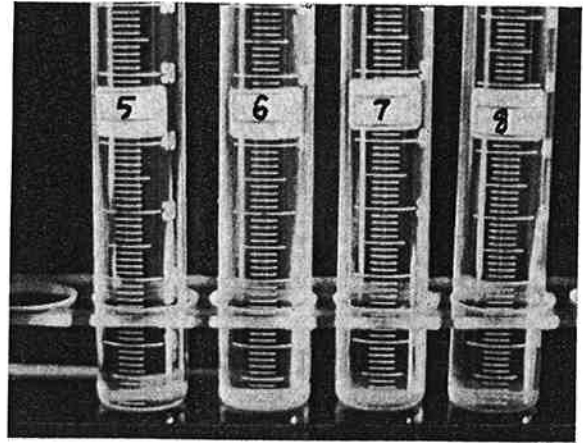


Fig. 3 is the test-tube, added sodium hypochlorite of pH 13 at the ratio of 1 to 100 from 1 to 10. No. 5 is not forming precipitation. No. 6 was forming precipitation after 2days stand. No. 7 and No. 8 is forming precipitation.

Fig. 3 Effect of formation for precipitation by addition of sodium phypoclorite (2)

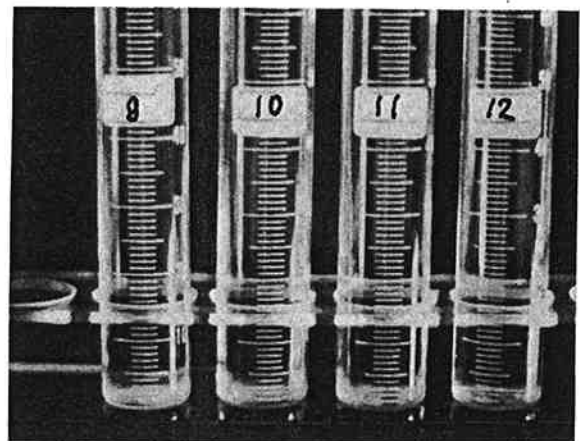


Fig. 4 is the test-tube, added sodium hypochlorite of pH 13.5 at the ratio of 1 to 100 from 1 to 10. All is forming precipitation.

Fig. 4 Effect of formation for precipitation by addition of sodium phypoclorite (3)

そこで、沈澱生成物の主要成分であるマグネシウムについて浄水場希釈水道水を使用し、アルカリ濃度および温度によるマグネシウムの溶解量について調べた。得られた結果を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 に示すように 2°C (冬期間) および 20°C (夏期間) では溶解度曲線はわずかに差が認められるが、希釈水道水の水質の変動 (通常時およびその1.5 倍含有水質) には影響なく、沈澱が生成しはじめるアルカリ濃度は NaOH として 50~60 mg/l であることがわかった。

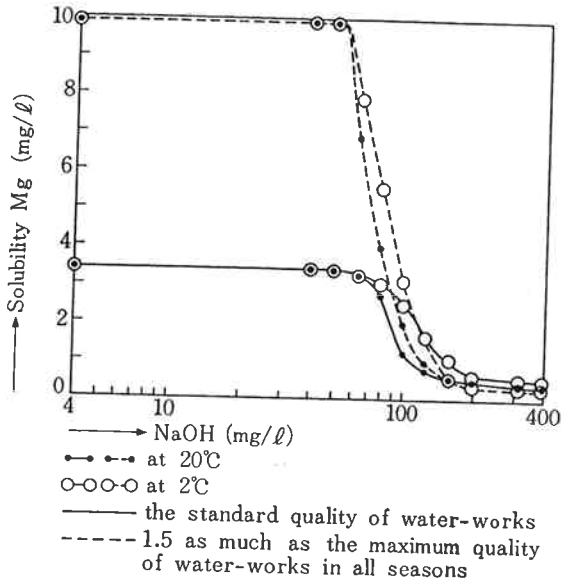


Fig. 5 Amount of solubility Mg at the concentration of NaOH and the each temperatures

よって次亜曹添加後の希釈水道水のアルカリ濃度は NaOH 50~60 mg/l 以下に pH 濃度は Fig. 6 に示すように pH 10.6 以下 (希釈水の炭酸水素イオンの緩衝作用によって理論値よりは低い値を示す。) にする必要がある。

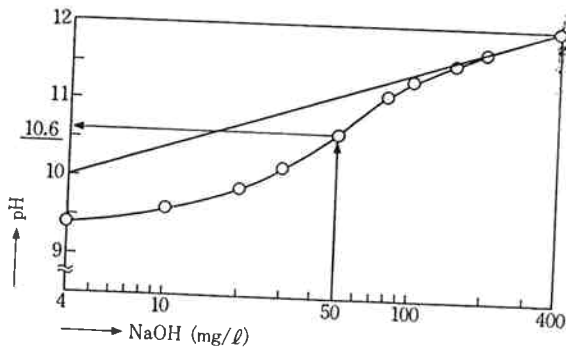


Fig. 6 Relation of pH with concentration of NaOH in diluted water-works

以上のことから浄水場に使用される次亜曹のアルカリ濃度は、次亜曹および希釈水道水の使用量を考慮して、一定濃度以下に管理する必要がある。

通常希釈水道水による希釈率は 1/1,000~1/100 程度であるが、変動等を考慮して希釈率が 1/25 でも沈澱を生成させないためには、次亜曹中のアルカリ濃度を NaOH 1,250 mg/l 以下に pH 濃度では pH 12.2 以下 (Fig. 7)にする必要がある。

なお、確認のため、実験室で得られた沈澱生成物の分析を行った。得られた結果および比較のため配管閉塞物の結果を Table 6 に示す。

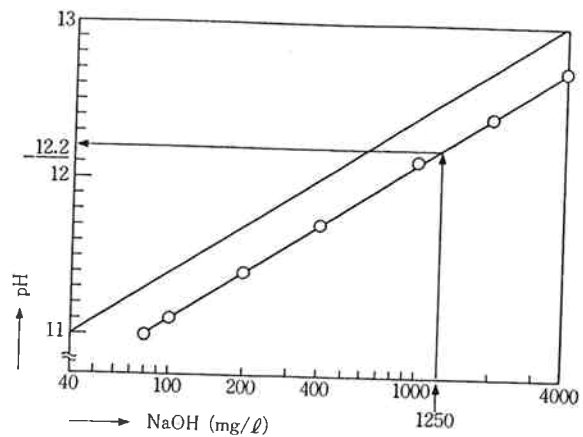


Fig. 7 Relation of pH with concentration of NaOH in sodium pyochlorite

Table 6 Analysis of the precipitation

	The precipitation in the pipe	The compound of the test
Mg(OH) ₂	69.6	70.0
CaCO ₃	3.2	18.4
Al(OH) ₃	2.8	9.3
Fe(OH) ₃	1.4	1.6
SiO ₂	23.0	10.7
Total	100	100

Table 6 に示すようにカルシウムおよびシリカに差が認められるが、実験室で得た合成試料は実際に配管を詰らせた物とほぼ同一である。

[3] pH 値の異なる次亜曹の有効塩素の低下について

[2]で記したように次亜曹の pH は12に近いものである必要があり、pH 12 および pH 13 での有効塩素の低下について検討を行った。得られた結果を Fig. 8 に示す。

Fig. 8 に示すように pH 12 および pH 13 の次亜曹の有効塩素の低下の割合には、差は認められず、上記実験条件では30日経過で低下割合は約14%であった。

3. 漂白剤原料として使用される次亜塩素酸ナトリウムの品質

漂白剤原料として使用される次亜曹の品質は、安定性にすぐれていることが必要であり、ボトリングされた容器が変形しないこと、言い換えれば内圧が変化しない必要がある。そのためには次亜曹の分解反応の内、酸素を発生する反応 (NaClO→NaCl+(O)) をできるだけ少なくする必要がある。上記の分解反応を促進させるおま

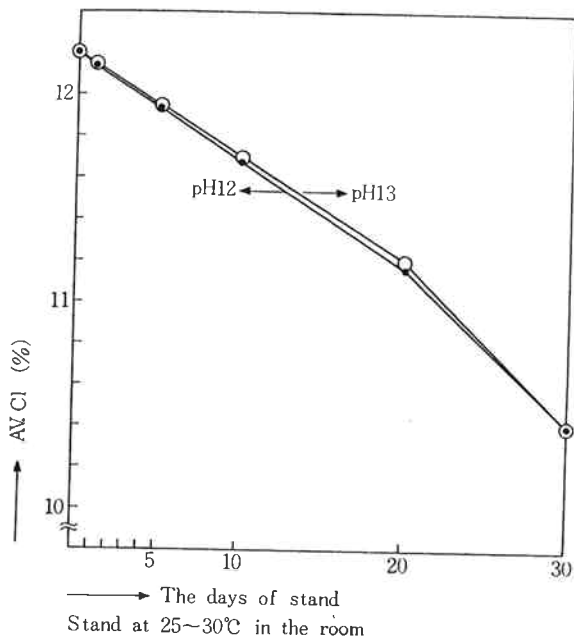


Fig. 8 Effect of stability with pH of sodium pypochlorite

要因は、光（紫外線）化学反応，加熱分解反応，異物混入による促進反応および鉄，ニッケル，コバルトおよびマンガン等重金属触媒分解反応があるが，原料である次亜曹の品質としては異物の混入が全くないこと，鉄等重金属の少ないことが要求される。

〔1〕 安定性に関して

納入規格で特異な項目は下記に示すとおりである。

- (1) NaOH 2.1±0.3%
- (2) Fe 1.5 ppm 以下
- (3) 安定性 4.5 ml/l 以下
- (4) 重金属 (pb として) 1 ppm 以下

各項目はいずれも安定性を一定の管理基準内にするための品質項目である。安定性の試験方法は，容量既知の特定の安定性試験容器内に次亜曹を満し 50°C±1°C の温浴中で22時間放置しその間に発生したガス分（酸素）を次亜曹 1 l に対して ml で表示するものであり，酸素が発生する分解反応の基準でもある。異物の混入は，異物を核として，分解を促進する，重金属触媒反応は Fig. 9 に示すように特にニッケルの存在が安定性を悪くする。ニッケルおよびステンレスを材質とする効用缶を使用する隔膜苛性ソーダの使用は安定性に影響するものと思われる。

〔2〕 鉄等重金属を少なくするための製造工程

鉄等重金属は一般にアルカリ溶液で水酸化物として沈澱するが，アルカリ濃度変化の影響については，知見を得ていない。そこで塩化終了時のアルカリ濃度 (2NaOH + Cl₂ → NaClO + NaCl + H₂O 反応の終点) に対する溶

解性鉄の濃度について検討を行った。得られた結果を Fig. 10 に示す。

Fig. 10 に示すように，一般次亜曹（食塩12.5%以下）および低塩次亜曹（食塩 4% 以下）では溶解度曲線は異なるが，いずれも残留アルカリ濃度が高くなると溶解量はふえ，塩化終了時の残留アルカリ濃度ではできるだけ

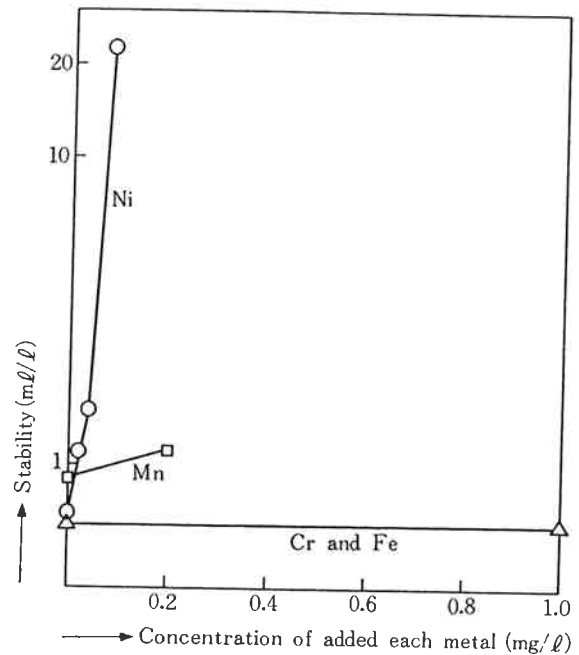


Fig. 9 Results of stability test for each metals in sodium pypochlorite

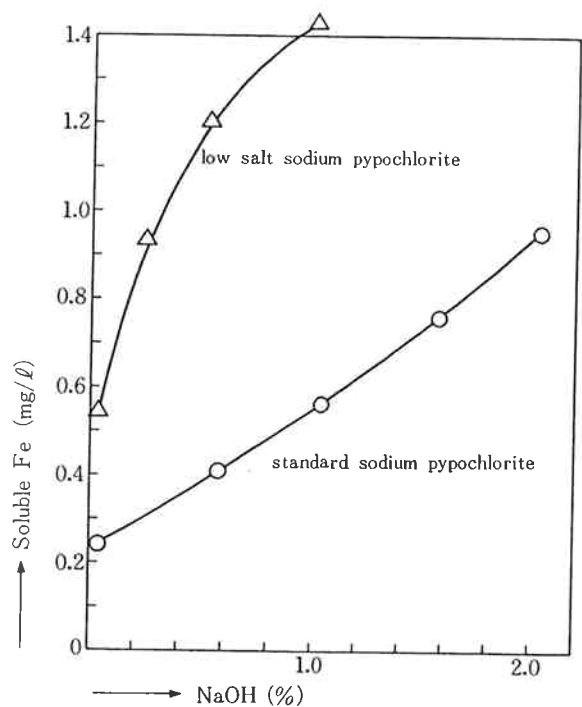


Fig. 10 Concentration of soluble iron at the concentration of NaOH (%) in reaction solution

低くする必要がある。Fig. 11 に残留アルカリ濃度と酸化環元電位の関係の一例を示す。

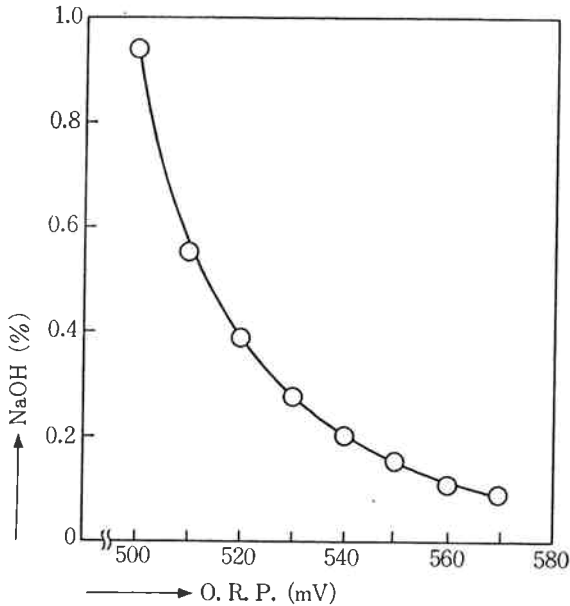
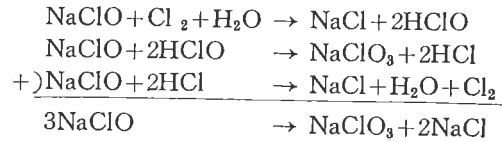


Fig. 11 Oxidation-reduction potential and residual NaOH at the chlorination

Fig. 11 に示すように反応終点近くでの残留アルカリ濃度変化に対する酸化環元電位変化は大きく、そのため塩化速度を遅くして過塩素化反応

を起こすことなく、安全な塩化終点製造工程にする必要がある。反応終点時は希塩素ガス（空気による希釈等）を使用することにより残留アルカリを一定（0.1%以下）基準内に管理することができた。Fig. 12 に次亜曹の製造フロシットを示す。納入規格は高アルカリ品（NaOH 2.1%）であるが塩化終了時では残留アルカリはできるだけ少なくし（NaOH 0.1%以下）フィルタープレスおよび精密ろ過工程ののち、苛性ソーダを加えて高アルカリ品にする必要がある。なお、その他の重金属も鉄と同じ挙動を示すものと思われる。

4. 次亜塩素酸ナトリウムの分解に関する考察

〔1〕 分解率

次亜曹の分解には自然分解、過塩素化反応、光（紫外線）化学反応、加熱分解反応、酸分解反応、重金属触媒分解反応および pH 低下分解反応等があるがそれらをまとめると酸素発生反応と塩素酸ナトリウム生成反応に分けられる。上記二反応について分解率を求めた。

(1) 酸素発生反応による分解率

反応式は次のとおりである。

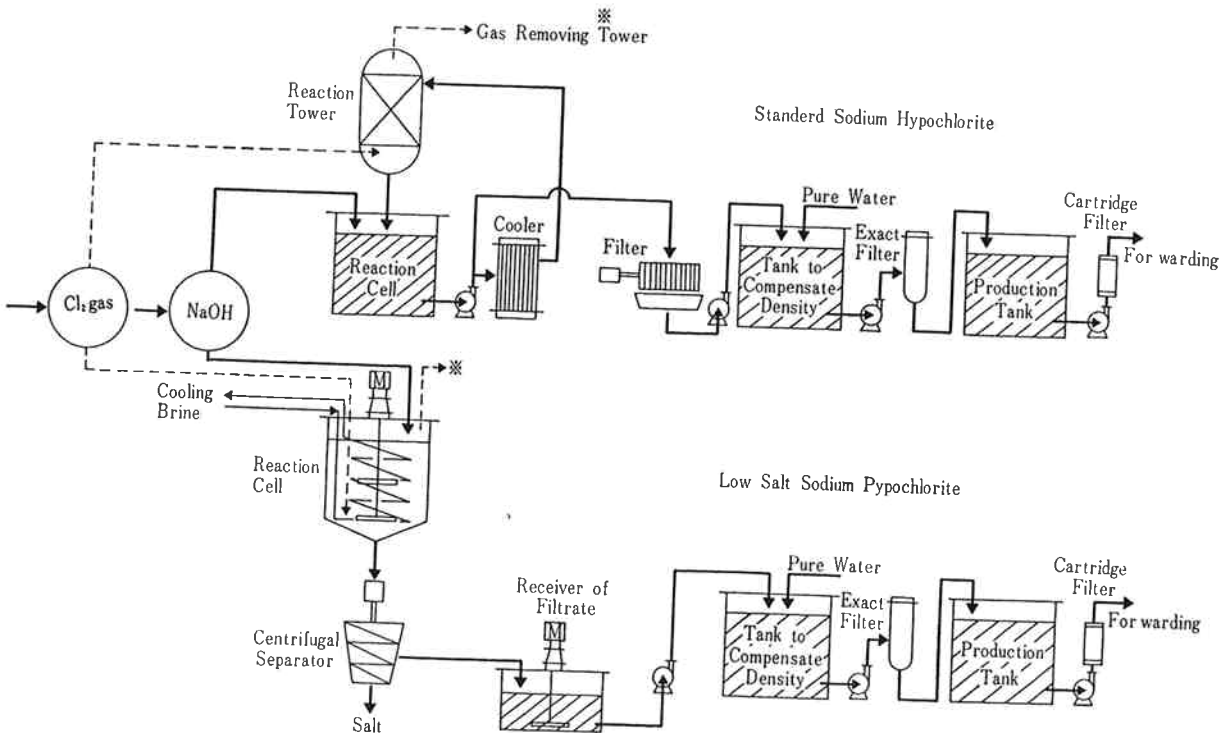
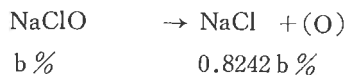
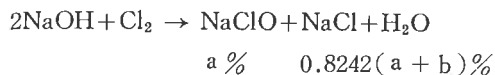


Fig. 12 Flowseat of production at sodium hypochlorite



今、有効塩素 (AV. Cl) = a %

分解にあずかった AV. Cl = b %

とすると各成分の割合は反応式の下に記したようになり
下記方程式が成立する。

分析で求めた AV. Cl (%) = a ①

分析で求めた NaCl (%)
= 0.8242(a + b) + 0.8242 b ②

①式および②式より $b = \frac{\text{NaCl} - 0.8242\text{AV.Cl}}{2 \times 0.8242}$ となる。

以上より

(イ) 塩化生成の NaCl (%) = 0.824(a + b)
= $\frac{\text{NaCl} + 0.824\text{AV.Cl}}{2}$

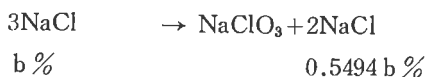
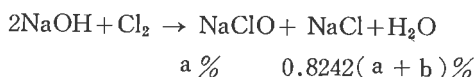
(ロ) 分解生成の NaCl (%) = 0.824 b
= $\frac{\text{NaCl} - 0.824\text{AV.Cl}}{2}$

(ハ) 全 NaCl (%) = (イ) + (ロ)

(ニ) 分解率 (%) = $\frac{(\text{ロ})}{(\text{イ})} = \frac{\text{NaCl} - 0.824\text{AV.Cl}}{\text{NaCl} + 0.824\text{AV.Cl}}$
× 100

となる。

(2) 塩素酸ナトリウム生成反応による分解率
反応式は下記のとおりである。



今、有効塩素 (AV. Cl) = a %

分解にあずかった AV. Cl = b %

とすると各成分の割合は反応式の下に記したようになり
下記方程式が成立する。

分析で求めた AV. Cl (%) = a ①

分析で求めた NaCl (%)
= 0.8242(a + b) + 0.5494 b ②

①式および②式より $b = \frac{\text{NaCl} - 0.8242\text{AV.Cl}}{1.3738}$

以上より

(イ) 塩化生成の NaCl (%) = 0.824(a + b)
= 0.600(NaCl + 0.550 AV. Cl)

(ロ) 分解生成の NaCl (%) = 0.5494 b
= 0.400(NaCl - 0.824 AV. Cl)

(ハ) 全 NaCl (%) = (イ) + (ロ)

(ニ) 分解率 (%) = $\frac{(\text{ロ})}{(\text{イ})}$
= $\frac{0.400(\text{NaCl} - 0.824\text{AV.Cl})}{0.600(\text{NaCl} + 0.550\text{AV.Cl})}$

となる。

(3) 酸素発生反応および塩素酸ナトリウム生成反応

この安定性試験結果で発生する酸素量は次亜曹 1 l に対して 2 ml 程度であり、酸素発生反応による分解率は 0.02% 程度である。塩素酸ナトリウムの分析値を Table 7 に示す。Table 7 に示すように塩素酸ナトリウム分析値はほぼ理論値と一致し、分解反応のほとんどが塩素酸ナトリウム生成反応であることを確認した。よって塩素酸ナトリウム生成反応による分解率で工程管理を行うことが可能である。

Table 7 Analysis of sodium chlorate in sodium hypochlorite

	1	2	3
Available chlorine (%)	12.32	12.47	12.44
NaCl (%)	12.54	12.42	12.44
NaClO ₃ (%)	0.87	0.79	0.80
theoretical value of NaClO ₃ (%)	0.87	0.78	0.80

〔2〕 分解の要因

分解が促進される要因として温度およびアルカリ濃度による分解率への影響を調べた。得られた結果を Fig. 13, 14 に示す。

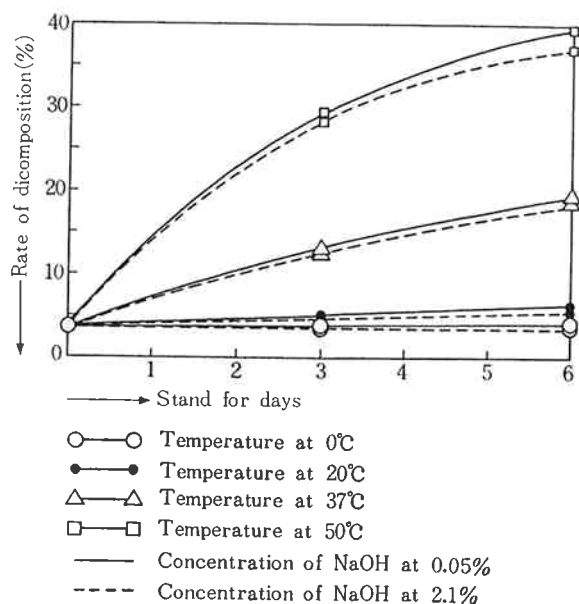


Fig. 13 Rate of decomposition at alkali concentration and temperature

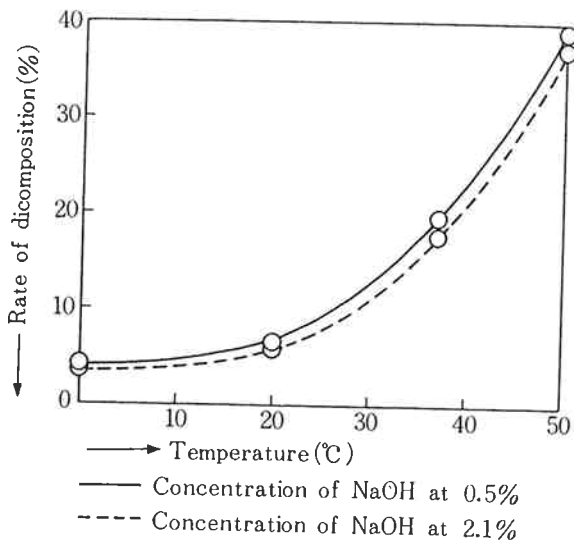


Fig. 14 Rate of decomposition at standing for 6 days

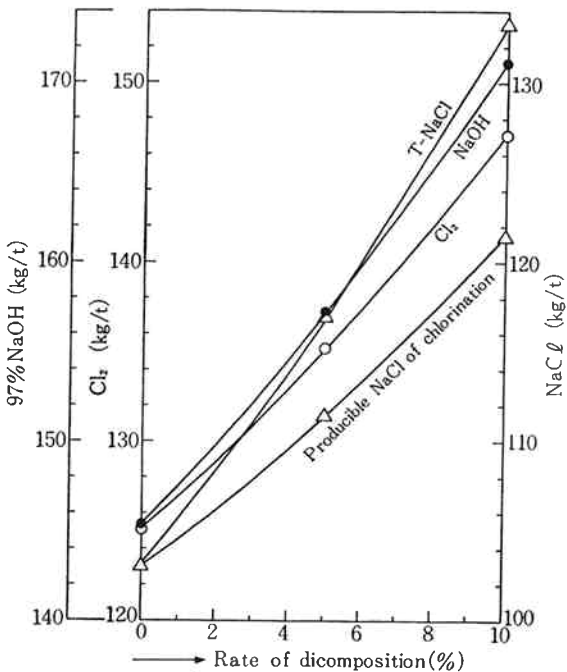


Fig. 15 Necessary amount of NaOH and Cl₂ to produce sodium hypochlorite (Av. Cl 12.5%)

Fig. 12 に示すようにアルカリ濃度 (NaOH 2.1%および0.05%) 差による分解の差は認められず、温度による差が大きいことがわかる。25°C 以上では分解率は急速に大きくなる。よって、25°C 以上にならないように工程管理をする必要がある。

〔3〕 原単位管理

各分解率による苛性ソーダ (97%) および塩素の理論原単位を Fig. 15 に示す。合わせて全 NaCl および塩化生成 NaCl も示す。

Fig. 15 に示すように、分解率が高くなると原単位も悪くなり、特に外気温の高い夏期間は十分な工程管理が必要である。

5. ま と め

以上をまとめると以下の通りである。

- (1) 浄水場へ納入される次亜曹のアルカリ濃度は、薬液注入工程等を考慮して、一定濃度以下に管理する必要がある。
- (2) 塩化終了時の残留アルカリ濃度は溶解性鉄等重金属濃度に影響を与え、できるだけ残留アルカリ濃度を低くする必要がある。
- (3) 次亜曹の分解は塩素酸ナトリウム生成反応がおもその分解は、有効塩素および食塩の分析を行うことにより算出できる。分解率への要因は、アルカリ濃度ではなく、温度にある。分解率をできるだけ小さくするため、十分な温度管理が必要である。