The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	二酸化塩素および亜塩素酸ナトリウムの製造に関する研究
Author(s)	渡辺, 憲一
Citation	大阪大学, 1965, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28801
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【28】

氏名・(本籍)	渡辺憲一（わたなべけんいち）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 616 号
学位授与の日付	昭和40年1月26日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**二酸化塩素および亜塩素酸ナトリウムの製造に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 石野 俊夫 (副査) 教授 小森 三郎　教授 松田 住雄　教授 大河原六郎 教授 堤 繁　教授 戸倉仁一郎　教授 大竹 伝雄 教授 新良宏一郎　教授 桜井 洸　教授 三川 礼 教授 守谷 一郎　教授 坪村 宏

論文内容の要旨

本研究の目的は塩素系高級漂白剤である亜塩素酸ナトリウムの工業的製造方法を確立することにある。したがって，その重要な原料である二酸化塩素を高純度に，しかも好収量に得るための研究とこの二酸化塩素を還元して能率よく亜塩素酸塩を製造する研究に二大別される。

1　二酸化塩素の製造に関する研究

(1)　従来の研究から塩素と酸素の反応によるガス合成法によっては，目的とする純度および収量を満足する二酸化塩素は得られないことを知り，化学的発生方法について検討を行なった。

(2)　この方法としては塩素酸塩の還元による方法が唯一の道であることを知った。

(3)　この塩素酸塩の還元剤として，塩酸・亜硫酸ガスおよびメタノールについて，その還元効率その他について追究を行なった。

(4)　これらの還元剤について得られた結果に，さらに安全性・経済性を加えた総合比較の結果に基づいて，亜硫酸ガスによる還元方法を採用決定した。

(5)　ついで発生方法の連続化の可否について半工業化試験を行なつた。この結果は，さらに収量は向上し，しかも三段式連続発生方法を創案し，最適発生条件および物質収支を明らかにした。これは，のちに大曹式発生装置として工業的に建設された。

(6)　さらに工程の合理化を目的として第二次半工業化試験を行ない，この結果は一層の収量向上と廃液処理を兼ねた技術改良の可能なることを示した。

(7)　これは，さきに建設された工業装置の設備改良と共に新大曹式発生装置として製紙会社2社

（クラフト・パルプ漂白用）に対する技術指導の基礎となった。

2，亜塩素ナトリウムの製造に関する研究

(1) 従来の研究から二酸化塩素を還元して亜塩素酸塩を得るための多数の還元剤が提案されていることを知った。

(2) これら還元剤の選択基準をつぎのようにした。

イ 安価な還元剤であること。しかし高価であっても能率よく回収できる還元剤も対象とする。

ロ 還元効率が優秀であること。

ハ 濃亜塩素酸塩溶液が得られること。

(3) 還元剤として過酸化水素・アマルガム・アンモニア水・一酸化鉛・ヨウ化物・炭素およびそれらの混合物など，主として反応初期について還元効率の比較試験を行なつた。

(4) これらの還元剤の中従来発表されていないヨウ化物について，さらに追究し，極めて優れた還元効率をもつことを認めた。

(5) ついでこの酸化還元反応によって生成するヨウ素酸塩から，ヨウ化物の回収方法について熱分解法とアマルガム還元法について試験を行なつた。その結果はナトリウム・アマルガム法によればヨウ素酸塩は化学量論的にヨウ化物に還元されること，しかも得られる還元液の組成は，そのまま二酸化塩素吸収用原液の組成と同じであることを確認した。

(6) これらの結果から各還元剤の示す効率に基づいて経済比較を行ない，さきに示した基準に満足し得るものとして，ヨウ化物法を採用決定した。

(7) この新製造法に対して，全工程におけるヨウ素収支を明らかにするために半工業化試験を行なつた。その結果はヨウ素損失は最少にすることができ，しかも得られる製品溶液の濃度および純度は十分確保できた。

(8) 以上の試験から得られた結果を総合してつくられた物質収支および製造工程図に基づいて，その後工業的装置として建設された。

論文の審査結果の要旨

亜塩素酸ナトリウムはその原料である二酸化塩素とともに古くイーゲー社（独）で試験生産された記録があり戦後ヘキスト社（西独）およびマチーソン社（米）の製品が輸入されるにおよんで高級漂白剤として繊維および製紙業界の注目を集めた卓越した漂白効果と性質をもつ新製品である。その製法についての基礎的研究は数多くおこなわれてきたが二酸化塩素ガスの爆発性と腐蝕性のため工業化くのみちはかなりの困難が予想されていた。本論文はまず二酸化塩素の製造について第一に安全で能率の高い方法を追究し第二に高純度のものが高収率で得られる工業的連続発生装置を確立することを最終目標とし亜塩素酸ナトリウムについては最も効率のよい二酸化塩素の還元剤を選択しついで工業的製造方法を確立しようとしたものである。本論文は緒論，本論，第一編二酸化塩素の製造に関する

研究，第二編亜塩素酸ナトリウムの製造に関する研究，および総括からなっている。

緒論においては本論文の目標，二酸化塩素と亜塩素酸ナトリウムの諸性質，研究経過およびその結果を概説している。

本論第１編は６章からなり二酸化塩素を工業的有利に収得するためには塩素酸ナトリウムの還元による方法が唯一のものでありかつ還元剤としては塩酸，亜硫酸およびメタノールのうち発生条件，安全性および収率，純度などの経済性の見地から亜硫酸ガス法が最適であることを見出している。さらに本法を用いて第１期および第２期の中間試験を実施して全く新規な連続発生装置を完成している。

本論第２編は５章からなりまず二酸化塩素を還元して亜塩素酸ナトリウムを製造するにあたり還元剤として考えられる多くの試薬について実験を行ない従来全く発表されていないヨウ化物法を採用することを決定しさらに中間試験を行ないヨウ素収支を明らかにするとともに全工程すなわち二酸化塩素吸収工程，亜塩素酸ナトリウム精製工程およびヨウ素回収工程において経済性を検討し十分企業化の可能なことを確認している。

本論文は従来開発されなかった二酸化塩素製造のための十分な基礎研究を行ないこれに基づいて中間試験をへて新しい連続発生装置を開発したものである。

その成果は亜塩素酸ナトリウム製造用プラントとして各所で工業的に実施されており技術導入された外国技術マチーソンプロセスに優ることが実証されている。

また二酸化塩素を原料とする亜塩素酸ナトリウムの製造に関する研究では全く新らしいヨウ化物法を見出しその反応過程を徹底的に追究しついで中間試験により全く新らしい亜塩素酸ナトリウムの製造工程を確立している。この方法による工業プラントは我国各方面に設置されている。従って本論文は博士論文として十分価値があるものと認める。