

Manfred G. Noack
Steven A. Iacoviello

産業用および廃水処理用アプリケーション

における二酸化塩素の化学

要約:

二酸化塩素は、最初飲料水処理および漂白剤として産業用に用いられてきたが、排水処理用としても同様工業的にいよいよ興味ある酸化剤である。斯かるアプリケーションにおける ClO_2 の化学的作用は、化学量論および運動などにかかわり最近見直されている分野である。

序論:

二酸化塩素は、水処理において長い歴史を持っている。最初、ニューヨーク州のナイアガラの滝の市水道でのフェノールに対する塩素化によって起こる味と臭いの制御のため 1943 年に採用された。1970 年代には、塩素が発ガン性物質のトリハロメタンを生成することが明らかとなり、天然の有機物質と反応しないことが明らかになったことから消毒剤としての代替物質となっていた。化学的な廃棄物処理のための二酸化塩素の興味は、環境問題の減少の要請結果として、不適切なまま不十分で、処理することなく排出される廃棄物の処理などに最近見直されたところである。産業廃棄物処理のアプリケーションは、特に廃棄物の流れで見られるもので無機類は有機化学物質と二酸化塩素の酸化還元反応の化学作用における関心を補足するものである。

廃棄物の流れの中で直面する化学的および物理的状況は、飲料水処理下の状況と著しく異なる傾向がある。例えば、反応物の濃度、pH および温度の範囲は、飲料水でのそれ等より廃水中では何れも高くなる。また、廃棄物処理の範囲は、水に媒介される固体群と同様空中での酸化をも含んでいる。飲料水処理の中心の処理化学物質および消毒剤としての二酸化塩素は、さらに多く見直されている。廃棄物処理アプリケーションのいくつかの見直しに二酸化塩素の使用が数えられているが、基礎となる化学的性質は未だ明らかにされていない

ない。従って斯かる寄与が、化学的な廃棄物処理の将来への方法の存続および可能性にとって重要な二酸化塩素によるこれ等「酸化化学」の全体像をもたらすようにしたい。

我々は、酸化によって廃棄物の化学的变化に対する当該検討に限定して消毒剤としての ClO_2 は検討しない。何故ならば、この問題については他の場所で充分議論されているからである。同様に廃棄物処理の目的のために ClO_2 を発生させる方法は、クーリングタワーでの生物汚染の制御あるいは消毒剤および飲料水の味と臭いの制御剤のような小規模のアプリケーション他に使われることとは異なっている。いくつかの ClO_2 発生の化学作用およびテクノロジーの詳細なディスカッションは、文献などから容易に入手することが可能であり、ここで繰り返す必要はないと思うからである。

無機物との反応：

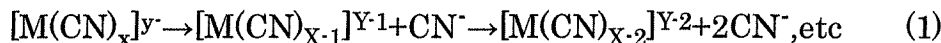
窒素化合物

無機窒素化合物は、水および大気汚染物質として多くの重要な原因となっている。水中ではアンモニア(NH_3)およびアンモニウム(NH_4^+)塩、シアン化水素(HCN)、金属シアン化物($[\text{M}(\text{CN})_x]^{y-}$)、ばかりでなく亜硝酸塩(NO_2^-)および硝酸塩(NO_3^-)をも含んでいる。空気中では、窒素酸化物 NO および NO_2 (NO_x と纏めて呼ばれている)そしてアンモニアおよびシアン化水素もまた、大気汚染物質としての可能性を持っている。二酸化塩素は、これ等アンモニア物質は勿論、硝酸塩を除いてこれ等化合物の殆んどに対して注目に値するほど高品質の酸化還元化学的性質を持っている。

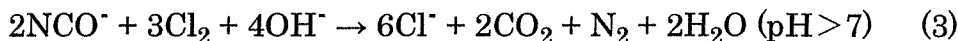
アンモニアは、富栄養価プロセスの一因として NPDES(=National Pollution Discharge Elimination System: 汚染物質排出除去システム委員会)の排出許可の下で規制されている。水溶液では、アンモニアが水中に溶存した時、 Cl より少ない ClO_2 で処理できる。消毒効果を達成するために必要とする確かな消毒アプリケーションに、塩素と比較して優位である ClO_2 は、より高い反応性を表すことはない。Hoigne および Bader¹⁾は、 pH 7-8 において $\ll \text{H}^2\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であるところで NH_3 と ClO_2 の反応は、二次速度定数と判断されている。従って塩素処理あるいは生物学的硝化のブレイクポイント次第であるが、アンモニアの破壊には適合しているとは言えない。

シアン化物イオンは、金属メッキ、鉄鋼、金および銀の採鉱および化学装置産

業における廃棄物に共通した高い毒性要素である。これ等の産業からの廃水に「遊離」シアン化物イオン(CN⁻)、限られた可溶シアン化物の(Ag⁺, Cu⁺, Zn²⁺)および遷移金属のシアノ錯体を含んでいる。その後のシアン化物配位子を容易に分離するための見地から見て分離される(以下の方程式参照)。



容易に分離した化学種は、電気メッキ、例えば、二価の亜鉛、ニッケルおよびカドミウムまたは一価のどうよび銀に重要ないくつかの CN⁻錯体を含んでいる。ヘキサシアノ鉄酸塩[Fe^{II}(CN)₆]⁴⁻、[Fe^{III}(CN)₆]³⁻、およびヘキサシアノコバルト酸塩[Co^{III}(CN)₆]³⁻は、容易に乖離しないカテゴリーに属する。コバルト錯体は、特に大変安定しているので定量的に CN⁻を遊離させることはできない²⁾。容易に分離した化学種は比較的簡単であるが、非分離種は、処理することが大変難しい。遊離 CN⁻および容易く分離した化学種の処理に対するトラディショナルなアプローチは、以下の方程式(2)および(3)の通りツーステップの塩素処理プロセスによる。

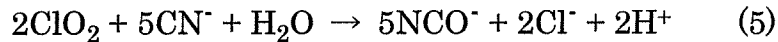


第一ステップにおける高い pH では高い毒性および揮発性シアン、ClCN のリリースを避けることが重要である。このプロセスでは、遊離 CN⁻によく作用し、容易にシアン化物およびシアノ錯体を分離する。それは Fe および Co の CN⁻錯体で作用はしない。幸いにも廃棄物処理の目的のための Co 錯体は、産業廃棄物中の範囲の何れにおいても発生しない。しかし乍ら、Fe 錯体は発生し、金属メッキラインのようなプロセス装置において鉄鋼製品の腐蝕の結果として、低濃度であろうとも殆んど如何なる CN⁻と関係するプロセスで実際偏在する。従ってシアン化物は、鉄材の存在下において現れるところの非常に重要な処理問題である。他の可能な処理問題として、廃水中の有機物の存在下によるケースであるが、Cl がシアン化物を破壊するとき、それらは塩素と化合する。有機物は、もし工業プラントにおけることになった廃棄物の流れで共通の実施がなされる、あるいは CN⁻を用いたプロセスに対して有機化合物の添加を検討するため、例えば、サーファクタントの添加および、所謂、電気メッキ溶液に対する輝度において判断を誤まると存在することとなる。

二酸化塩素は、後者で使用できないとしても、塩素の代替品としては可能である。遊離 CN⁻との反応は、塩素イオンとシアン酸塩イオンを「瞬間的」に生じ続けることができると述べている³⁾⁽⁴⁾:



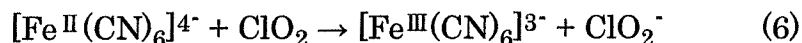
Cu: 例えば、Cu⁺の錯体の CN⁻ の存在下での反応は、化学論とは異なった下記のような反応となる(化学方程式 5 参照):



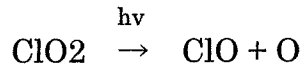
反応(5)は、2つのステージを経て生じ、最初は急速な遊離の酸化と、亜塩素酸イオンの形成およびシアン酸塩イオンの錯体を作り、そして第二ステージにおいてゆっくりと ClO₂により CN⁻の酸化を Cu⁺の触媒作用を受けて変化し、Cu 25mg/l において反応は 10 分以内に完全に為されると述べている。第二ステップのメカニズムをサポートする亜塩素酸塩イオンの存在にも関わらず Cu⁺³の欠如のときの CN⁻の酸化を報告されていた。

化学量論(5)に続いて起こる反応が、亜鉛およびカドミウムの存在下では(4)に従ったプロセスであるのに反してニッケルの存在下でもまた報告されている。

第一銀およびフェリシアン化物錯体におけるシアン化物リガンド(ligand=錯化合物またはキレート化合物で中心原子の周りに配位している原子または原子団)は、フェロシアン化物錯体における二価の鉄が、三価の鉄、例えば、フェロシアン化錯体に対して容易に酸化するけれども、通常の状態下では ClO₂による酸化反応はしないとされている⁵⁾。



既に述べた通り、鉄のシアノ錯体の不活性化は、鉄と化合したシアン化物はまた規制されたように処理上に問題がある。理由は、太陽光の紫外線成分が光解離を通して鉄錯体から CN⁻がリリースできるということである。即ち、光化学反応はまた、処理問題に対し可能な鍵を提借する。従って Shabunin 等⁶⁾は、1.75W/cm² で水銀蒸気灯の光で=4 min(ミニウ=液量の単位で 1/60 dram: 約一滴に相当)範囲以内のヘキサシアノ鉄酸塩イオンの完全解離であると報告している。彼等は、シアン化物をそれ等の状態下(周囲の O₂を通して恐らく)で酸化するために=12 min 掛かるが、酸化は UV ライトによってオゾンが発生させた CN⁻の反応で促進することができると報告している。彼等によれば ClO₂は、UV ライトの下でシアン化物リガンドを急速に酸化させるためのオゾンの代替であると言っているが、以下に見られる通りより高く反応する ClO と O ラジカルに対する ClO₂の光解離のためである:



反応(7)は、二酸化塩素が光活性化することが出来るとサジェストしており興味不快事である。従ってそれは高度な酸化プロセスのための可能な酸化剤であると云える(*)。

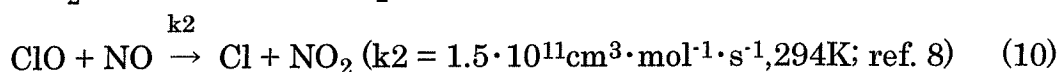
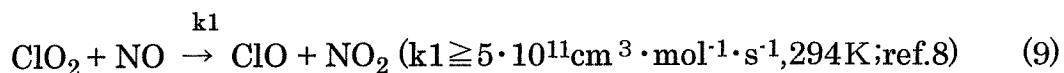
酸化窒素(NO)および二酸化窒素(NO₂)は、酸化分子との反応生成物で NO_x として総体的に呼ばれているものである。共にこれ等化合物は、最も偏在し、そして現存する大気汚染物質として最もよく知られた種である。人類の生み出した NO_x は、自動車、従来型発電所などだけでなく鉄鋼生産などのような他の高温プロセスにおける石化燃料の燃焼中に発生する副反応で大気中の窒素および酸素の組み合わせから主に発生している。稲妻のような自然プロセスからの NO_x と共に、それは酸性雨としての主なる一因となっている。

NO は、排ガス中のガスを取り除くことは難しく水あるいはアルカリ水溶液とは反応しない。対照的に NO₂ は、水と反応する。特に亜硝酸塩と硝酸塩を形成するためのアルカリ溶液中においては以下のようなようである(8)。



従って適切なスクラバーあるいは吸収塔で化学吸着を経て気体放出することで簡単にそれ等は取り除くことができる。このように NO_x 除去の鍵は、その NO 成分を酸化させることにある。残念乍ら、酸素との前述の反応は、工業プラントでの効率的な NO_x 除去では時間が掛かり過ぎます。

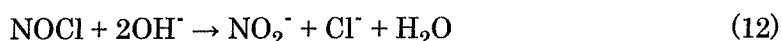
コークスのガス炉(Coke oven gases)からの NO の除去における ClO₂ の実用性は、最初、1963 年に報告されていた。当該酸化に関与してのガス相における反応生成物の、とても急速な反応でのガス相キネティックが文献に報告されており、それ等は：



*)OH のような UV ライト及び他の高度なよく反応するラジカルによる反応物の活性化に関

連する酸化プロセスを生ずるプロセスでは「高度な酸化過程」と最近呼ばれているカストムによるものと考えられている。

水の存在下では、一つに上記(8)と(12)の反応における初期生成物として亜硝酸塩、硝酸塩及び塩化物イオンが推測される。過度の酸化体と共に亜硝酸塩イオンは、硝酸イオンを加えて酸化する(以下参照)。

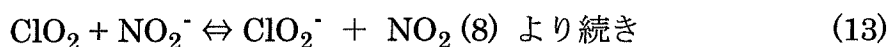


もし ClO_2 が NO に関連して充分供給されるならば、生成物 NO_2 はまた NO_3 および ClONO_2 ⁹⁾ を与えるために反応するである。水の存在下で後者は、pH 次第であるが HOCl あるいは OCl^- そして HNO_3 または硝酸イオンに対して加水分解をすることを予想することがされる。

亜硝酸ナトリウムは、有機化学物質、染料および爆薬の製造上において幅広く用いられるケミカルプロセス産業での中間物である。このように亜硝酸塩イオンは、これ等産業界からのプロセス廃棄物の構成要素である。

二酸化塩素による亜硝酸塩イオンの酸化のための反応率は、Hoigne および Bader(参照 1)によって報告されている通り、またさらに詳細に亘り Stanbury 等¹⁰⁾によって報告されているが、これ等を調査した人々によると、反応は $4.9 \leq \text{pH} \leq 7.5$ の範囲の pH で独自に存在し、以下のようにいくつかのステップで亜硝酸塩イオン(NO_3^-)を生成する。

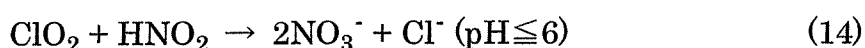
急速に：



(25°C : $k_1=1.53 \pm 0.4 \cdot 10^2 \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$; $k_{-1}=9.5 \cdot 10^3 \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, ref. 10;

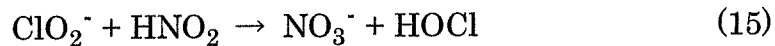
Ref. 1: $k_1=1.1 \pm 0.04 \cdot 10^2 \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$)

よりゆっくりと(総合的な化学反応)：

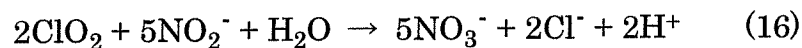


反応は、Emeish および Howlett¹¹⁾、Nagaishi 等¹²⁾によって実験室で検討され

た¹³⁾。 文面には亜硝酸塩および最終生成物(ClO_2 , HOCl , Cl_2 および Gordon 等¹⁴⁾に見られる Cl_2O_2 との関係の議論)としての塩化物をもたらすシステム中で在り得る各種の活性 Cl 種、例えば、 HOCl , Cl_2 および Cl_2O_2 の反応によって続いて起こる最初のステップとしての反応(15)を含む複雑なメカニズムの詳細を述べている。



廃棄物処理の観点からの顕著な点は、総合的な化学量論に従って二酸化塩素での亜硝酸塩イオンの酸化の総合的な化学量論(16)、即ち、 ClO_2 の酸化キャパシティの全てが利用でき、もし仮に存在するとしても反応生成物は最小量である。 それは亜硝酸塩廃棄物が、 ClO_2 を発生させる必要性和費用を少なくする亜塩素酸塩とで処理することで理解される。



硫黄化合物

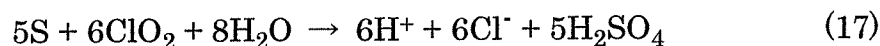
硫黄、硫化水素(H_2S)および硫化物は、油及び天然ガス分野、石油精製工場、パルプ工場のクラフト紙プロセスまたはビスコース・レーヨン工場での一般的なプロセスにおける汚染物質である。 硫化水素はまた食品加工、家畜および養鶏業界に関連した臭いの問題としても著しく資するものである。 二酸化塩素は、硫黄 H_2S および硫化物を酸化させるのに斯かる工業分野、例えば、硫化物(油田)によって引き起こされる油-水の分離問題の排除あるいはアルカリ性の H_2S -スクラバー液剤(製油並びに天然ガスの生産)の解毒にも用いられている。そして食品加工業では、消毒することでの効力とその酸化力が結合している。

4 価の硫黄(S(IV))化合物(即ち、二酸化硫黄および亜硫酸塩)と二酸化塩素の酸化還元化学が重要である一つの理由は、廃棄 S(IV) のため、酸化体としての使用ポテンシャルである。 しかし乍ら、他の酸化剤(例えば、過酸化水素と塩素)もまたそのためには利用可能であり、事実、選らばてもきている。 二酸化塩素は、廃水の消毒剤として塩素の代替品として非常に多くの可能性がある。

塩素の替りに ClO_2 を用いるべき実現の可能性は、より少ない塩素化製品の点から見て前者の利益が示されている。 従って ClO_2 と ClO_2^- の酸化および還元剤としての亜硫酸塩並びにチオ硫酸の間の酸化還元反応化学および動力学を知ることが非常に興味あることである。

水に浮遊した硫黄に(17)に従って総合的な化学量論で提案されている生成¹⁷⁾

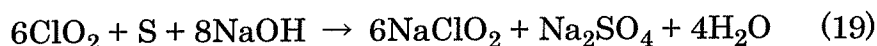
としての HCl および H₂SO₄ に加えられた ClO₂ はゆっくりと反応することが報告されている。



実際には、この反応は可なり複雑であることが確かめられており、上記の化学量論では、近似値よりさらに多分無いに等しいとさえ考えられている。その第一歩が (18) に従っての酸素原子の転移であるという一つの指摘がある：

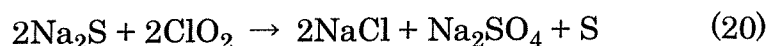


ガス状の ClO₂ がドライの単一硫黄あるいは 37.3% より少ない水分を含んだその水成ペーストとが接触した時、発生する自然の爆発が ClO₂ ラジカルの形成に強い徴候を見た時の結果として¹⁸⁾行われる。アルカリ溶液において化学量論は、Woodward¹⁹⁾によって提案された(19)。



かなりの量のアプリケーションおよび特許文献が硫化水素(H₂S)、水硫化物(HS⁻)、および硫化物イオン(S²⁻)を容易に ClO₂ によって酸化することを示している。

そしてまた生産物硫黄元素、硫酸イオン(あるいは硫酸)および塩化物イオン(あるいは塩酸)を含んでいることが報告されている。しかし乍ら、それ等は文献中の化学量論および動学的の研究としてであり、殆んどが明らかにされてはいない。例外として Ishi²⁰⁾の研究がある(20)。彼はガス状の ClO₂ が硫酸ナトリウム溶液を通して泡立ったときの総合的な化学量論を報告している(20)。



実行可能な pH 状態と化学量論についてのヒントはアプリケーションおよび特許文献からも入手できる。アルカリ状態は、「水に可溶性の硫黄種のフォーメーションと反応のスピードアップを高める 21)」よう水を精製する油田のための硫化物種の酸化を具体的に述べている。油および水を含んだフェーズの分離についてコントロールするための不溶性の硫化物パッドは、硫化物の最高オキシダント/mol の 3 mol までを用いることで ClO₂ によって酸化される²²⁾。

イギリスの特許によるアプリケーション²³⁾に示されたデータの分析では、mol H₂S 当り ≥ 2.5 mol の酸化 ClO₂ デマンドを示している。これ等の実験は、

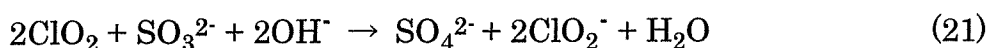
H₂S とそして pH 制御の下で行うことのない水成 ClO₂ とで行われた。従ってそれ等は酸性に素早く変化し、混合反応としての大部分が反応のための酸化状態をもたらしている。

U.S Patent²⁴⁾ では、硫化物のパーツ当たりの ClO₂ 2.7-4.0 パーツ(硫化物 1.3-2mol/mol)と明記されている。当該出典のデータは、硫黄のフォーメーションが酸化体をゆっくり添加した時、寧ろ、より低い ClO₂/硫化物比に近いことを示している。

「硫化物種の酸化」特に石油産出地での使用において二酸化塩素の多くの基礎的化学作用での体系的手法が如何に少ししか研究されていないことに驚かされている。しかし乍ら、二酸化塩素は石油産出地において選ばれた最高の酸化剤であることは明らかであり、実際の実験で示されていることでも解る通り、その急速な反応である有機硫黄化合物および与えられた硫黄元素へ最低量でも選択的になされることが解ってくる。硫黄と硫化物とを対応して調査した人々の多くが早くも 1859 年の始めから S(IV)種と、例えば、二硫化硫黄(SO₂)、重亜硫酸イオン(HSO₃⁻)および亜硫酸(H₂SO₃)と ClO₂ の反応を研究していた²⁵⁾。

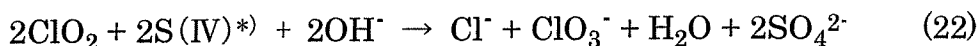
Halperin および Tanbe²⁶⁾ だけでなく、彼等以前にも非常に多くの研究者達によって検証された反応は、ClO₂ に関しては二次数で、H₂SO₃ に関しては一次数であるが、何れもある強度の酸性溶液中において非常に早くなると発表している。筆者は、25°Cにおける 2.1N の H₂SO₄ 中で 780L²・mol⁻²・s⁻¹ の一定のレートを三次数において Holst²⁷⁾ を引用してみた。それは亜硫酸塩の全てが硫酸塩イオンを酸化し、そして二酸化塩素の殆んどが塩化物イオン (即ち HCl) に対して還元することを記述している。しかし乍ら、ある塩素酸塩は、また斯かる反応のために複雑なストイキオロトリーを示し乍ら反応することが解ってきている。

Suzuki および Gordon²⁸⁾ は、過度の亜硫酸塩との反応の研究において中性からアルカリ性の状況下 (7 < pH < 13) では非常にゆっくりであることを示していた。このような状況下でも pH 次第であるが、pH=7 で 1.3 mol の亜硫酸塩のストイキオメトリーは、pH 13 での単に=0.5mol (only=0.5mol) に対して ClO₂ 1mol によって酸化することを証明している。これ等の観察の連累は、全く明確であり： pH 13 での反応は硫酸塩を作り出し、確かに観察された通り亜硫酸塩は塩素酸の副産物の痕跡とだけ反応していた(21 参照)：

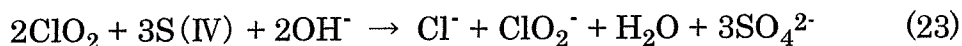


pH 13 において二酸化塩素のいくらかは、反応の一部がそのルートに対して続いている間、塩化物（反応 21 以外のパスを経て）に還元していた。

塩化物と塩素酸塩イオンに対するパスリーディングは、総合的な反応によって与えられている(22)：



(23)に従って亜塩素酸塩イオンのフォーメーションの第三経路 involves は、S(IV)が、また S(IV)と反応した亜塩素酸塩イオンが、過度に反応するときは認められなかった(下の化学式を参照のこと)。



(21)-(23)の全体的な反応の力学的な詳細は、最も新しいの論文であり、参照(28) で明らかにされている²⁹⁾。

亜塩素酸塩イオンの反応 (23) の生成物は、数分以内に亜硫酸塩と反応し、主な生成物として塩化物と硫酸塩イオンをもたらす。 動力学的範囲は、 $5.9 < \text{pH} < 8.7$ で決定されていた³⁰⁾。 最近の論文 (29 参照) では、溶存した酸素は、亜塩素酸イオンが O_2 の不足した S(IV) に還元する時、塩素酸塩が生成しないのに対して副産物として塩素酸塩イオンの生成するケースがあることを報告している。

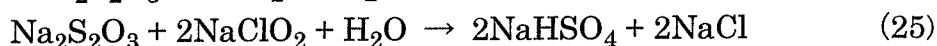
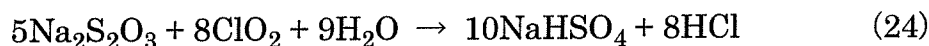
廃棄物処理の目的のための斯かる該複雑化した化学論理の含意 (p ならば q という理論関係) は：

- 1) 残留二酸化塩素およびその反応生成物である亜塩素酸塩イオンは脱塩素と同様、謂わば、亜硫酸塩あるいは二酸化硫黄を不活性化することとなる。
- 2) $\text{pH} < 7$ の値は、 Cl^- 形成の方向へと反応し、到る割合を促進する。
- 3) いくつかの塩素酸塩の形成は、 ClO_2 を酸化剤として用いた時起こるものと考えられる。

チオ硫酸ナトリウム NaS_2O_3 は、二酸化塩素溶液または処理に先立っての亜塩素酸塩を含んでいる溶液を用いた「不活性化」(還元) のため工業用として時々

用いられている。反応は、化学量論的に(23a)および(23b)に続くものと信じられている。

*)記号 S(IV)は、四価の硫黄、例えば、SO₂, HSO₃⁻あるいはSO₃²⁻のすべての種の合計で表示している。

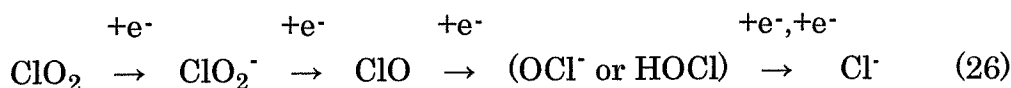


上記に見られる通り両反応は酸性の生成物、例えば、塩酸および亜硫酸塩イオン水素 (hydrogen sulfite ion) の結果である。これは分解し、二酸化塩素が生成するための溶液中の亜塩素酸塩が起因して下がる pH が、原因として発生に従って酸性になっていくと記録されていることは重要なことである。後者は吸入することによる、あるいは爆発の危険の可能性を引き起こす環境から回報できるものである。従ってチオ硫酸ナトリウムによる減少を、稀釈した溶液 (<5%NaClO₂) 中で、あるいは酸を発生させた量を中和できる程度までの十分なアルカリ性水酸化物を添加することで容易に保証できるであろう。

他の無機化合物

上記で議論した ClO₂ の酸化還元反応に加えて、それ等化学式は廃棄物処理のアプリケーションを示しているが、より一般的な関心として他により多くの無機反応が考えられる。これ等は明らかに遷移金属塩、金属および一定の主なグループとして水素化合物との反応を含んでいる。ClO₂ による鉄 (Fe²⁺) の酸化およびマンガン (II)(Mn²⁺) イオンは、飲料水処理において長い間に亘り利用されてきた。このようにこれ等反応についての多くの関連情報は、飲料水の研究から得られている。周知の通り、斯かる反応の結果第二鉄イオン(Fe³⁺) および MnO₂ は、直ちに沈澱し、その結果、金属イオンが反応してキレートになる場合を除いて、それ等前駆物質以外は水から容易に除去される。Fe²⁺ および Mn²⁺ の酸化のキネティックの研究が最近発表されている³¹⁾。

問題(29 参照)の最近の論文で指摘されている通り、鉄イオンは下記の通り一連の 1-電子移動ステップで塩化物へと ClO₂ は還元する：



上記のステップの第二番目の一つの Fe^{2+} による亜塩素酸塩の還元は、別々に研究されている³²⁾。

(26) によって表された化学式の興味深い応用は、二つの反応剤の規定のルール反転中に排出するガスから ClO_2 を除去するための斯かるアプリケーションである³³⁾。 Fe^{2+} -溶液の替りに鉄チップの一つのコラムを用いることもまた可能である³⁴⁾。 マンガン(II)イオン(Mn^{2+})は、 Fe^{2+} に対照をなし、亜塩素酸塩に対して ClO_2 は、只、還元するだけのものとなる (参考 31 を参照のこと)。

ホスフィン(PH_3)、アルミン(AsH_3)やジボラン(B_2H_6)のような主な水素化物グループは、ドーパントとして半導体産業に用いられ、その結果、半導体プラントからの非ガス中に存在することとなる。 日本の特許で ClO_2 の名称で吸収塔中のこれ等水素化物を取り除くための水性化学的吸着剤の活性成分として他の多くのオキシダント・フォーミュレーションが開示されている³⁵⁾。 当該アプリケーションの化学式の詳細は明らかにされていない。 しかし乍ら、製品はリン(V)、ヒ素およびホウ酸 (あるいはそれ等と対応するアニオン) のそれぞれであることは理論的に推定することができる。

有機化合物との反応

有機化合物と二酸化塩素の酸化還元化学の様々な局面が、Gordon 等(14 参照)、Masschelen³⁶⁾および Hoigne そして Bader (1 参照) によって調査されている。

キネティックデータの編集もまた、無機反応を含んでおり、 Neta, Hnie および Ross³⁷⁾によって発行されている。 当該寄稿の趣旨は、最も最近の文献にも含まれている論文で官能基に焦点を当てることによる ClO_2 有機物の有機化学の概要を示している。 示された化学反応の大部分は、もし、この酸化剤の有機反応がコントロールできるならば、水媒体を必要とする水成 ClO_2 が化学的に必要であると。

二酸化塩素の有機化学的一般特性

有機化合物が二酸化塩素と反応するかどうかを検討する時、それは反応条件に応じて少なくとも通常 4 クラスに区分される： 即ち、(1) ガス相における反応、(2) 非水成溶液での反応、(3) いくつかの pH において比較的濃縮化された水成溶液での「総合的」な反応と、そして (4) 1 から数 mg/l (10^{-6} - 10^{-4}mol/l) より低い濃度範囲で、且つ、pH が凡そ 3-9 の範囲における「飲料水処理の状況」

下での反応である。クラス 3 の状況下で可能な多くの反応は、クラス 4 の状況下では発生しない (参照 1 を見よ)。逆にクラス 4 の状況下での可能な反応は、勿論クラス 3 の状況下でも可能である。工業用廃棄物処理および工業用プロセスにおいては、飲料水処理と異なったクラス 3 状況下で実施し、行うことができる。

二酸化塩素と有機化合物特有の酸化は、即ち、それ等がカーボンとカーボンの結合での広範囲に亘る破壊中には起因しないで、二酸化炭素と水のような無機の反応生成物だけの構成において前者の「無機物を含む」結果とはならない。

このように ClO_2 との酸化では、酸化性生物の殆んどが有機的でもある。例によってアタックの場合は、酸化した水素原子あるいは直ぐに酸化する機能的なグループでもある。

一酸化塩素、塩素および次亜塩素酸と比べて ClO_2 は、酸化性物質として大部分に作用し、塩素化する薬剤としてではないけれども幾らか塩素化の段階で確かな反応によって発生する。これは二酸化塩素中の不純な塩素の存在あるいは上記で述べた一つあるいはより多くの塩素化種が反応の間に ClO_2 から生成される反応メカニズムの結果として起こると考えられている。

多くの反応が亜塩素酸塩イオンをもたらす 1-電子の移行によって始まる。

後者が反応条件下 (例えば、温度や pH) で安定しており、それを減少させる種であるとき、最終生成物となる。これは実用下において、また経済的観点からも多くの場合、望ましいことではないとされている。酸性溶液中で行われた反応は、 ClO_2 のさらなる反応を助ける傾向にあるが、塩素化した種の構成をも助ける傾向にある。

多くの有機化合物が水成二酸化塩素とは反応しない。反応性の欠如が、例えば、反応性のない物質から不純物を除去することを目的としたプロセスでそれを用いるための選択的酸化剤として ClO_2 のアプリケーションを可能としているのである。

多くの反応結果は一つではなく、有機的酸化生成物は数え切れない程であり、他に、単一あるいは数種の生成物だけに与えるためコントロールすることができる。そこで、このような関係において二酸化塩素の総合的な使用が、極く最近になって調査され始めた³⁸⁾。

反応しない化合物

飽和脂肪族炭水化物は、水成二酸化塩素とは反応しない。この反応性の欠如こそが生産される油田内にある水の無機および有機硫化物を酸化させるのに用いることを可能にしている。多くの芳香族系炭化水素ともまた反応をしない。例外として、環状の水素原子を容易に酸化させること等がある（例は、以下で見ることができる）。

他の非反応性化合物として、カルボン酸並びに、R がアルキルラジカルに飽和した、殆んどのアミノ酸およびニトロフェノールを除いたニトロ芳香族化合物の R-COOH を含んでいる。意外にもギ酸は、少なくともクラス 4 の条件下でこのグループに区分することができた(1 参照)。

芳香族系炭化水素

水成 ClO_2 と「酸化可能な」芳香族系炭化水素の反応が、クラス 3 および 4 の条件下で研究された。それにしてもホンの少ししか知られていない。クラス 3 の条件下で、アントラセン ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ 三環式炭化水素) およびフェナントレン ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ アントラセンの異性体) が ClO_2 の形成 ($2\text{N H}_2\text{SO}_4$, 6N HCl) を導く状況下で亜塩素酸塩と反応した時、酸化した種（例えば、アントラキノンおよびジフェニク酸のそれぞれ）のように塩素化した混合物を生じる。対照的に酸化した種だけが、水成 ClO_2 と形成することとなる^{39, 40}。

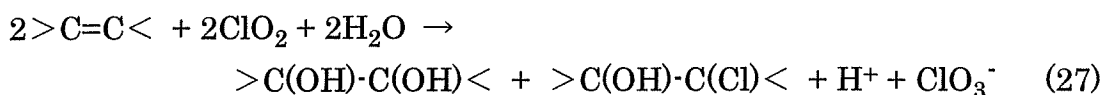
Rav-Acha および Bilt は、数 $\mu\text{g/l}$ のアントラセン、発ガン物質のベンゼン環(a)ピレンおよびベンゼン環(a)アントラセン、およびクラス 4 の状況下で ClO_2 と急速に反応することをレポートしている。これ等の反応は、 $4.5 < \text{pH} < 9.5$ の範囲であり pH とは関係はない。アントラセンでは、少なくとも生成物は上記の研究で引用されたことと同じであった。反応の確かなメカニズムに基づいて、二酸化塩素は亜塩素酸塩に還元する。

不飽和化合物

1978 年までの文献では $>\text{C}=\text{C}<$ 結合を持つ化合物と ClO_2 の反応について相当詳細に Masschelein (36 参照) によって論証されていた。報告された反応の多くが、クラス 2 および 3 の状況下で実施されていた。またより近年に至っての研究では、クラス 4 の状況下でも実施されている。斯かる状況下にも拘らずこれ等の反応は、塩素化生成物が形成されると同様の混合物が酸化する一般的なパターンで続いて起こるが、さらにそれは比較的稀有であり、二重結

合が無効となる酸化が見られる。 Hoigne (1 参照) は、クラス 2 および 3 の状況下で多くの反応が、飲料水処理の状況下で予測可能な比率で生じることなく発生したと報告している。 例えば、Lindgren および Svahn⁴²⁾による水成 ClO₂との結果に基づいて、一つには飲料水処理における二重結合で、酸化は推測できるが、反応は 3 < pH < 9 の範囲内で ClO₂ < 1mg/l (10⁻⁵M) では観察できなかったとしている。

対照的に多くのオレフィンの全てが二重結合を含む一つで、少なくとも一つのベンゼン環に対して非タンパク質と結合することが、比較に値する pH で = 20mg/l での ClO₂ と水中で反応すると報告していた⁴³⁾。 pH < 4 での化学量論は(25)に続く以下のものであることを報告している：



不飽和化合物の反応に関する他の例、例えば、不飽和脂肪酸についてのそれは Masschelein の論文(36 参照)の中および引用文献中で見付けることができる。

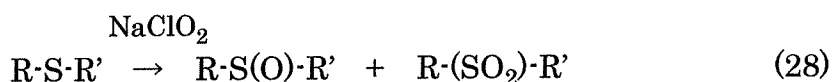
アルコール、アルデヒドおよび炭水化物

アルコールは、アルデヒドおよびケトンに対してゆっくりと酸化する。 そしてアルデヒドは、カルボン酸に対して酸化が見られる。 詳細については、参照 36 および 14 そして引用文献に明らかにされている。

有機硫黄化合物

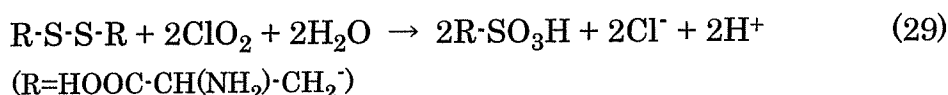
メルカプタン R-SH (以下に議論されるアミンを伴う) は、化学業界、石油生産および精製、コークス化、パルプ工場からの排水路中でのサニションおよび農業での臭いの問題等を引き起こしている。 これ等業界での有機 SH 化合物を酸化させるための二酸化塩素は多量の使用にも拘らず、最近、飲料水処理の条件の下で研究された (参考 1 を参照) 運動とはいえ、反応化学は余りにも研究されていないようである。 予想されている通り、反応は pH に依存しており、一構成単位ごとによる pH のそれぞれの増加毎に 10 のファクターの擬似ファーストオーダー率で一定の増加が急速に起こる。 その結果、イオン R-S⁻イオンは、非分離の化合物により、より早く反応を終えることとなる。 反応生成物は、スルホン酸 R-SO₃H および塩化物イオンになると信じられている。

ClO₂ と有機硫化物 R·SR' の化学反応は、酸性化された亜塩素酸ナトリウムとの反応 (44) のようであるが、系統的に研究された形跡はない。化学合成の条件下では、生成は溶媒次第である。四塩化炭素中でスルホキシドおよびスルホンの混合物でスルホキシドのみがエチルアセテート中から得られる。



化学量論とキネティックの詳細は、未だ明らかにされてはいない。同様の反応は、廃水処理の専門家によって二酸化塩素を発生させることと考えられている。

二硫化物：Schmidt 等⁴⁵⁾は、準備段階での二酸化塩素とシステインの反応の化学式を研究し、化学量論で示されているシステイン酸を加えるところの前者の 1 モルと後者の 3.3 モルによって見付けた(29)。



尚、二酸化塩素は廃水消毒の条件下でアニオン系表面活性剤として用いたアルキルベンゼンスルフォン酸塩とは反応しなかった⁴⁶⁾。

フェノール

二酸化塩素の最初の一つにナイアガラの滝に出の飲料水処理のためフェノールへの酸化還元処理に関連して用いられたことは周知の事実である。より最近において ClO₂ は、化学物質、プラスチックの製造工程あるいはコークス化および石油精製業等からの排出物中のフェノール分の解毒用にと工場廃水処理において広範に亘り用いられるようになっている。しばしば、当該化学処理はフェノール使用あるいは生産に関わる製造プロセスを無効にするため生物学的プロセスあるいはフェノール濃度の暫定エクスカージョンでの、例えば、微生物固体群の虚脱を緊急に、且つ、異常事態下において次の生物処理または一時的な処理用として配合の上用いられている。

フェノール処理のための ClO₂ の使用の長い歴史から見て、ClO₂ とフェノールの反応は、有機化学反応^{*)}の中で最も研究の対象として用いられたが事故は起きていなかった。最も早い時期としては、1925 年に Schmidt によって研究さ

れている(41 参照)。 Glabisz は、フェノール⁴⁷⁾とヒドロキフェノール⁴⁸⁾の、そして置換した一価のフェノール⁴⁹⁾の酸化についての調査をした。

*別の重要な理由に木材パルプの漂白に ClO_2 が用いられた。

より最近では、Ben Amor 等が二酸化塩素のデマンドおよび置換したベンゼンのモノ-、ディ-およびトリヒドロキシの全ての反応生成物において調査した⁵⁰⁾。

フェノール誘導体の酸化のキネティックおよびメカニズムは、Grimely および Gordon⁵¹⁾、Wajon, Rosenblatt および Burrows⁵²⁾,そして Alfassi, Huil および Neta⁵³⁾等によって研究された。そしてまたキノンの合成のための合成試薬としての ClO_2 の使用が Rosik によって研究された(38 参照)。

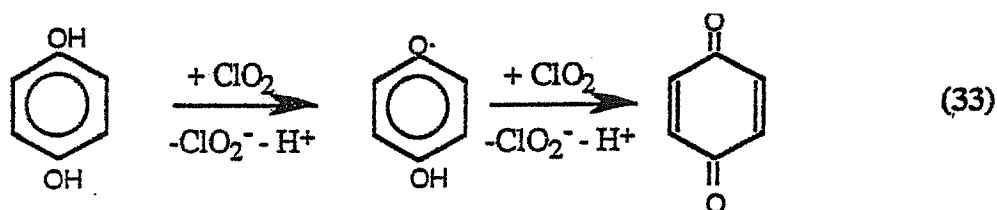
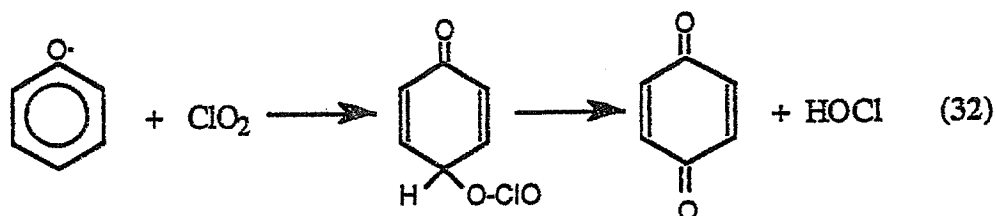
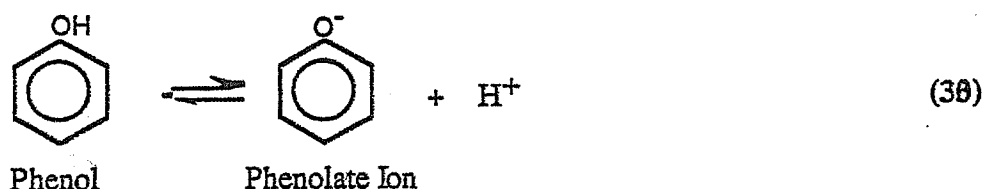
これ等の研究の結果は、下記の通り要約されている。

1. 反応速度は pH によって決まる。フェノラートイオン、 Ar-O^- (高い pH で $> \text{pK}_a$), Ar-OH 両方とも反応するが、フェノールと対応するより早く反応する。
2. 化学的酸化生成物のタイプ、例えば、化学量論の詳細は、 ClO_2 などの反応生成物等も pH、反応物の濃度、芳香環か縮合環系の OH グループの数、そしてまたタイプに関してアルキル基、ハロゲンおよびニトロ化合物のような他の置換基の位置によって決まる。
3. 塩素と比べてそれ等は、塩素化の環は殆んどないが起こることも有り得る。他方クロロフェノールは、 ClO_2 によって減成される。
4. 最も一般的な酸化生成物は、パラキノンであるが環劈開はまた、例えば、シユウ酸の、またはマレイン酸などのジカルボン酸を通すことで起こる。

反応 (35) の間に生成される HOCl は、フェノールを塩素化することができる。加えて HOCl は、酸性化された溶液中で HOCl_2 の不均化を経て形成することができる。従って塩素化生成物は、反応物質の濃度が高い時、そして酸性状況下でより現れることとなる。また塩素化生成物は、もし、フェノールが過剰部あるならば有利となるであろう (52)。

要するにフェノールの酸化は、環の分裂の結果としてキノン、塩化フェノールおよびディカルボン酸を生成することとなり、酸化生成物は、例えば、過剰な酸化剤または低い反応物の濃度等ある種の状態下では最低限となる。

フェノールの酸化適応メカニズムは以下の通りである (52 参照)。



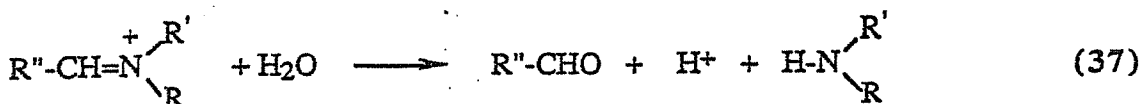
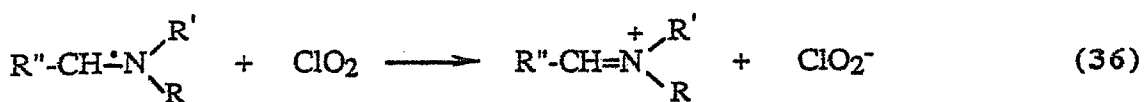
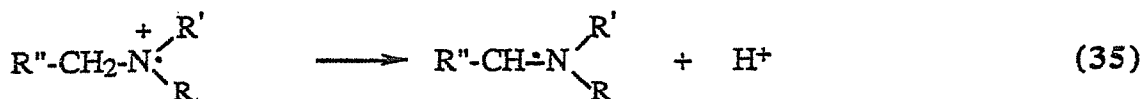
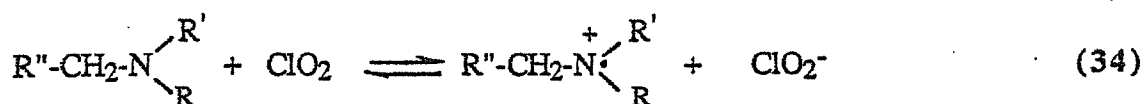
アミン

水成二酸化塩素と脂肪族アミンの反応性は、第一の次数(order primary) $(\text{R}\cdot\text{NH}_2) < \text{第二}(\text{R},\text{R}'\cdot\text{NH}) < \text{第三アミン}(\text{R},\text{R}',\text{R}''\cdot\text{N})$ と高まっていく。効果は置換された効果より大きく、従って最も重要な決定要素の一つはアミンの反応性に関するものである。例えば、 ClO_2 とトリエチルアミンの反応はいつも定比率であり、ジエチルアミンの一定の対応はより大きい=100ホールドである。一次の脂肪族アミンとの反応は、実用的な工業用途においては良く反応しないものとしてみなすことができるほど、非常にゆっくりとしたものである。アミンの反応性は、pH次第でまた高くなるのでプロトン(H^+)を付加したアルキルアンモニウムイオン種もまた反応しない。

化学量論と反応メカニズムは、よく知られている⁵⁴⁻⁵⁷⁾。それ等は、第三アミンの酸化によって実証することができる。1モルのアミンは、ラジカルカチオン中間生成物と亜塩素酸イオンを与えることで1モルのClO₂と反応する(34)。

プロトンを損なった後(35)、二次アミンとアルデヒド(37)に直ちに加水分解する quaternary の Schiff base シッフ塩基 (アルデヒドと第一級アミンの脱水縮合で生成するアゾメチン型化合物 RCH = NR' の総称)(36)を生ずるため ClO₂の他のモルと反応する。

このように全体的に見て2モルのClO₂は、1モルの第二アミン、1モルのアルデヒドおよび2モルの亜塩素酸を与えることで1モルの第三アミンと反応する。



芳香族アミン、アミノフェノール、ニトロ化合物およびN-ヘトロ環の多くの種類とのClO₂-酸化作用が、Ben Amor, de Laat および Dore⁵⁸⁾によってクラス4の状態の下で、pHレンジが3.5-5.6(超高純度水)並びに7.9-8.3(重碳酸塩緩衝液)で以て研究された。その結果、芳香族アミンおよびアミノフェノール、例えば、反応生成物がキノン(例として、アニリン、ジメチルアニリン、p-アミノフェノールから)、シュウ酸(o-アミノフェノール, m-アミノフェノール, 2-ニトロフェノール, 3-ニトロフェノールから) およびマレイン酸(アニリン、ジメチルアニリン、o-アミノフェノール, m-アミノフェノール, 2-ニトロフェノール, 3-ニトロフェノール)であるフェノール関連に対しては、類似したような反応が見られた。

ニトロ基は、硝酸イオンに対して、また、アンモニアに対してアミノ基は変

換していたが、ピリジンおよびニトロベンゼンとは反応しなかった。

一方で塩素の、また他方で二酸化塩素との化学反応における相違点は、フェノールとのそれぞれの反応および上記で議論された有機性窒素化合物の反応について、特に顕著であった。塩素と違って二酸化塩素は、クロラミンを生成しないで、僅かに塩素化のみがフェノール、芳香族アミンおよびアミノフェノールで発生するのが見られた。ニトロフェノールの塩素化は、クロロピリン(Cl , $\text{C}\cdot\text{NO}_2$)の形成中に起こり、催涙物質、二酸化塩素との酸化が環開裂とニトロイオンを生じていた。

最近、は我々の当該化学反応の実践教育を受けた。スチフニン酸を含んだ工業用廃水中で非常に多い酸化種が酸化のため塩素を用いることを試み、強力な催涙物質が続いて発生することをクロロピクリンが生成したと同様確認された。その後、研究室で意図した目的が催涙物質を生成することなく二酸化塩素で達成することを確認した⁵⁹⁾。

概要および結論

二酸化塩素は、今日(1995年現在)未だ選択的な酸化剤ではあるが、用途は多くあるといえよう。何故ならば、それは各種の無機および有機化合物と反応するからであり、これ等反応の多くは、工業用廃棄物処理の目的に利用することができる。これ等はまた、その上水やガスの流れをも含んでおる。塩素は塩素化された物質の存在の下で使うことができない多くの状況を作り出している。これ等において二酸化塩素は魅惑的な代替物質として存在する。

二酸化塩素の化学反応は、いくつかの領域、例えば、アミン、フェノール、硫黄(IV)化合物などの多くの分野でよく知られている。他の領域、例えば、硫化物や硫黄の分野でもより根本的な作業に用いるために必要である。

技術者や科学者は、そのアプリケーションについて効率的および経済的に用いるべく二酸化塩素の化学性を理解するようもっと努めるべきである。

以上