

## 塩素工業製品の変遷

北原三郎

一 ま え が き

商品は、需要者の要求により、あるいは生産者の利潤獲得のために市場に存在しているのであるが、新商品として新しく登場するもの、商品としての市場性を失ない消滅するもの、長期間商品としての市場性を保持するものなどがあり、また商品を構成する材質の変化などにより市場におかれた商品には生々流転と見られる商品の交遷がおこる。この交遷は、技術の進歩により、あるいは市場の基盤をなす経済環境によっておこるが、商品の交遷を、使用価値および交換価値を含めて、商品の品質の向上にあるとすれば、その基盤は技術にあると筆者は考へる。しかし、商品の向上の原因が、市場の要求がさきか、技術の進歩がさきか、理論的には種々問題はあるだろうが実際には両方の場合が混在している。いずれにしても、結局は商品の品質の交遷がおこる。商品の本質は商品の品質にあるから筆者は商品の本質を究明するには、商品の品質の交遷から見る方がよいと以前より考へている。商品の品質の交遷の様相を明らかにし、商品の本質を究明する資料にするためにその交遷の調査研究に着手し、さきに、フッ素を成分とする工業製品の発達とその製品の基盤をなす品質について報告した(一橋論

叢・四六卷・二号（昭和三六年）。これらの品質は狭い意味の使用価値であって、基本的品質ともいわれるものである。その理由は付加的品質といわれる品質が、この場合に無視できて、条件が簡単になるからである。筆者は、フッ素の場合と同様な他の商品の場合についても同様の調査研究を行なって、前述したように、商品の品質の変遷の様相を明らかにしようとし、塩素を選んだのである。

塩素が多量に工業的に利用されたのは一七九一年のことで、ルブラン法でソーダを製造するとき、原料の硫酸ナトリウムをつくるときの副生物としての塩酸である。当時は塩酸の用途が少なく、その処置に困り、その用途として、二酸化マンガンで酸化して塩素をつくった。当時は塩素ガスの容器もなく、その用途も少なく、これをサラシ粉にして繊維の漂白剤に使用したが、大きな重要な工業的開発であった。それが今日のように、多方面の多量の需要を考えると驚異なことである。塩素について種々の商品化が技術の進歩によって実現した。漂白剤に見られるように、一種の漂白剤例えば、普通サラシ粉が発明され、使用されるとその欠点がわかり、その欠点を除く改良が行なわれて高度サラシ粉になり、さらにサラシ液、亜塩素酸ナトリウム、液体塩素へと進展した。このように、漂白剤としての性能に沿って品質が変化したものと塩化ビニル樹脂やパークロエチレンのように古くは存在していなかった新しい塩素化合物とが多種製造されるようになり、以前報告したフッ素化合物よりもさらに多数の製品が出現した。これによって塩素の持つ潜在的特質を知ることができる。

塩素は地球上に存在する量は多く、これをクラーク数によって見るとつぎのようになる。

塩素      ○・一九%

フッ素    ○・〇三%

イオウ 〇・〇六%

リン 〇・〇八%

窒素 〇・〇三%

塩素は塩化物として岩塩、その他の鉱物として存在し、他は海水中に塩化ナトリウムとして存在する。全世界の全生産量の $\frac{2}{3}$ は岩塩、 $\frac{1}{3}$ は海水から生産する。これらの塩化ナトリウムを利用する工業がソーダ工業である。塩化ナトリウムのナトリウムをソーダ灰や水酸化ナトリウムなどのナトリウム化合物に、塩素は種々の塩素化合物にする。ナトリウム化合物は古くから知られており、その性質、利用も研究されていたが、それに比較すると塩素化合物の研究や利用は新しい。それはナトリウムは原子価電子が一個であり、イオン結合をしやすいため有機化合物をつくることが少ないのに反し、塩素は原子価電子が七個あり、イオンになりやすいとともに共有結合をつくることもでき、多くの有機化合物をつくることができるからでもある。塩素化合物は実に多種ある。それらの塩素化合物のうちには、使用価値が高まり、商品としての形態を持つものが次第に多くなった。古くより化学工業の根幹といわれた硫酸をはじめイオウの化合物に利用の発展がないのと対称的である。この塩素発展の様相は実に興味あることであり、本論はその様相を明らかにせんとしたものである。

## 二 塩素工業製品の種類

塩素工業製品の種類と用途は極めて多種多様であるが、その主なるものを分類して示すとつぎのようになる。

### 一 液体塩素（塩素ガス） $Cl_2$

塩素工業製品の変遷

(一) 漂白用

製紙用および繊維用パルプ・綿糸布および麻糸布など繊維の漂白、陶磁器原料の漂白、小麦粉などでんぶんの漂白。

(二) 消毒・殺菌

上下水・プール・浴場などの消毒、殺菌。

(三) 塩素の各種の無機および有機化合物の製造

(四) 各種の無機化合物および有機化合物の製造

例えば、臭素やヨウ素の製造に塩素を使用し、エチレンクロロヒドリンをつくりこれを原料として酸化エチレンをつくるがごとき。

(五) 金屬精製および金屬の回収

マグネシウム・シリコン・チタンの精製、金銀の分離、鉄板屑よりスズの回収。

二 無機工業薬品

(一) 普通サラン粉・高度サラン粉

漂白 パルプ・綿糸布・麻糸布その他一般洗たく用の漂白、でん粉・果皮・油脂・セラックなどの漂白。  
殺菌・消毒 上下水・井戸水・プールなどの殺菌・消毒、蚕病の消毒、野菜・果実の殺菌。

有機薬品の製造。

その他無機薬品製造における鉄の除去、アセチレンガスの精製、毒ガス（イペリットなどの）の防除。

(二) サラシ液

用途はサラシ粉と大体同一である。

(三) 亜塩素酸ナトリウム

漂白、バルブ・繊維・油脂・小麦粉の漂白、シヨ糖の脱色、抜染剤、水道水の殺菌。

(四) 二酸化塩素

漂白、バルブ・繊維・小麦粉の漂白。

(五) 塩素酸ナトリウム

酸化剤、アリザリン・アニリン黒の製造、爆薬、火薬、マッチの原料、医薬、消毒剤、雑草などの除草剤、分析試薬、その他。

(六) 過塩素酸カリウム

爆薬、花火、酸化剤、医薬、その他。

(七) 塩酸および塩酸ガス

(イ) 塩酸

食品工業、グルタミン酸ナトリウムおよびしょうゆの製造、ブドウ糖・シロップの製造、でんぶんの糖化、その他。

化学工業および金属工業、染料、香料、中間物、医薬、石けん廃液よりグリセリンの回収、ゼラチンおよび革製造用その他の有機化学工業、各種無機塩化物の製造、鉄板・鉄鋼などの除鉄ロウ付用、ケイ砂・ケイ土な

と窯業原料の鉄の除去、分析試薬、その他。

(ロ) 塩酸ガス（塩化水素ガス）

塩化ビニール・塩化ビニリデンなどプラスチックおよび合成繊維の原料。

(ハ) 塩化アルミニウム

(イ) 無水物

石油精製用（クラッキング触媒）、有機合成（フリーデルクラフト反応）、合成ゴムおよびプラスチックの重合触媒、潤滑油の合成。

(ロ) 結晶六水塩

羊毛精製（炭化法）、防腐剤（木材など）、染色、石油精製、パーチメント紙製造。

(九) 塩化アンモニウム

肥料、アンモニウム塩の原料、乾電池の電解質、染色助剤、メッキ溶液添加剤、皮なめし、ローソク、分析試薬その他。

(三) 四塩化チタン

金属チタンの原料。

(二) 塩化カルシウム

冷凍機用ブライン、豆腐製造における苦汁の代用、路面・運動場に散布する防塵剤、コンクリートの氷結防止用、乾燥剤、紙および織物のサイズ用、試薬その他。

(三) 塩化鉄

(イ) 塩化第一鉄 製版用、金属腐蝕用、媒染剤、ヤ金、塩化第二鉄の原料。

(ロ) 塩化第二鉄 医薬、金属板目盛用、試薬製造、触媒。

(三) 塩化亜塩

バルカナイズドファイバー、農薬・医薬の原料、活性炭の製造、アクリル系合成繊維の製造、メッキ・軽金属脱酸用、乾電池用、ハンダろう付用、有機合成用。

(四) 塩化マグネシウム

豆腐製造、マグネシアセメント・金属マグネシウムの製造、木材防腐消毒剤の製造、マグネシウム塩類、その他。

(五) 三塩化リン・五塩化リン

(イ) 三塩化リン 香料・可塑剤・農薬 (EPN) ・染料・医薬の製造、塩化ビニル安定剤、試薬、その他。

(ロ) 五塩化リン 医薬 (ビタミンB<sub>1</sub>・塩酸プロカイン) の製造。

(六) クロルスルホン酸

有機合成用 (サッカリン、染料合成など)、医薬 (スルファミンなど) ・合成洗剤 (アルキルベンゼンのスルホン化) などの製造。

(七) 昇汞

塩化ビニル、染料その他有機合成の触媒、防腐、殺菌剤、木材の保存剤、医薬、ヤ金、分析試薬、その他。

### 三 有機工業薬品

(一) 四塩化炭素  $\text{CCl}_4$

消火剤、不燃性の溶剤および洗剤（機械器具の洗剤、ドライクリーニング用）、クロロホルム・フレオンガス・ホスゲンなどの原料、殺虫剤、その他。

(二) モノクロロベンゼン  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$

染料、中間物、DDT製造、エチルセルロース・松脂・ペイント・ワニス・ラッカーなどの溶剤、混合溶剤、医薬、香料。

(三) ジクロロベンゼン  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$

染料、中間物、殺虫剤、防臭剤、有機合成、その他。

(四) 塩化メチル  $\text{CH}_3\text{Cl}$

有機合成（ブチルゴム・シリコーン樹脂製造用など）、抽出剤または低温用溶剤。

(五) 塩化メチレン  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

低沸点用有機溶剤（不燃性フィルム、油脂、アルカロイド、樹脂、ゴムワックス、セルロースエステルおよびエーテル用混合溶剤）、ペイント剝離剤、ポリカーボネートの原料、局部麻醉用、リノリウム製造用、香料の抽出剤、その他。

(六) クロロホルム  $\text{CHCl}_3$

麻醉剤、溶剤（ゴム・鉱油ロウ・アルカロイド・ニトロセルロース）、有機合成用、フレオンガスの製造、

その他。

(七) モノクロロ酢酸  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$

2・4 D (除草剤)・B P B G (チューインガム可塑剤および塩化ビニル可塑剤)・医薬 (ビタミン B<sub>1</sub> 剤・催眠剤)・その他の有機合成用、C M C (カルボキシメチルセルロース合成糊料)、その他。

(八) エチレンクロロヒドリン  $\text{ClCH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$

有機合成の中間体、酢酸セルロースの溶剤、馬鈴薯の発芽促進剤。

(九) 塩化シアヌル  $\text{C}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$

染料 (アゾ染料・アンスラキノン染料)・蛍光染料の主原料、合成樹脂・医薬品・農薬・表面活性の製造、ゴム硫化促進剤。

(一〇) P O 誘導體

プロピレングリコール  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  (乳化安定剤・色素・香料・可塑剤の原料)、ビタミンなどの溶剤、ポリプロピレングリコールの原料、その他。

(一) その他

四塩化エタン  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶剤、有機合成用。

六塩化エタン 発煙剤、船底塗料、切削油添加剤。

#### 四 溶 剤

四塩化炭素、クロロホルム、四塩化エタンは工業薬品の中で述べた。

塩素工業製品の変遷

(一) トリクロロエタン  $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{CCl}_2$

溶剤(生ゴム、染料、塗料、油脂、イオウ、チューインガム、ビッチ)、冷媒フレオンの製造、ドライクリーニング、羊毛の脱脂洗剤、金属器械部品などの脱油脂洗剤、膠着剤洗剤、セルロースエステルの混合溶剤。

(二) パークロロエチレン  $\text{CCl}_2$ 、 $\text{CCl}_2$

ドライクリーニング用不燃性溶剤、原毛洗剤、医薬・香料・ゴムなどの溶剤、石けん溶剤、セルロースエステルおよびエーテルの混合溶剤。

(三) 二塩化エタン  $\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$

有機溶剤(油脂、ゴム、ラッカー、ペイント、ワックス、アルカロイド、しょう腦、樹脂)、混合溶剤(セルロースエステルおよびエーテル)、石油精製脱ロウ剤、金属洗淨剤、麻醉剤。

## 五 農 業

(一) 殺虫剤 農薬としての殺虫剤には、リン、イオウを含むもの他にアルカロイドなどもあるが、塩素を含むものにはつぎのものがある。

クロロピクリン(前出)、 $\text{DDT}$ 、 $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$ 、 $\text{BHC}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ 、エリトリン剤  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_6\text{O}$ 、アルドリン剤  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_6$ 、ディールトリン剤  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_6\text{O}$ 、 $\text{DD}$ (ジクロロベンゼン)  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$ 、ジクロロプロピレン  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}=\text{CHCl}$ 、 $\wedge$ ブタクトル剤、クロロベンジレート剤、 $\text{DDVP}$ 剤、 $\text{DBCP}$ 剤。

(二) 殺菌剤 農薬としての殺菌剤には、銅剤、水銀剤、ヒ素剤、無機イオウ剤、有機イオウ剤、農業用抗生物

質劑などがあるが、塩素を含むものにはつぎのものがある。

キャブタン劑、トリアジン劑、ジクロロン劑。

(三) 除草劑 除草劑のうち、塩素を含むものにはつぎのものがある。

塩素酸ナトリウム(無機藥品の項に前出)、塩素酸カルシウム、塩素酸カリウム、トリクロロール酢酸、2・4 D  $C_6H_3Cl_2(OCH_2COOH)$ 、P O P  $C_6HCl_2$ 、トリアジン、クロロIPC。

## 六 合成樹脂

可塑劑に塩素を含むものは非常に少なく、塩化パラフィン、塩化ジフェニル、フッ素塩素炭化水素があるだけである。

(一) 塩化パラフィン  $C_{25}H_{43}Cl_{17}$

ビニル樹脂の可塑劑、ニトロセルロース系塗料の可塑劑、合成樹脂およびゴムなどの不燃化、ラッカーエナメル・印刷インキ・潤滑油(極圧潤滑油)の添加劑、船舶の防火塗料、防火ペイントの原料。

(二) 塩化ジフェニル

(三) 冷媒・フッ素樹脂 冷蔵庫、冷房機用の冷媒には、塩素の化合物が用いられる。

ジクロールフルオルメタン  $CCl_2F_2$ 、その他。

これはフッ素樹脂の原料に用いる。

第1表 塩素ガス需要推移表 単位千トン、塩素ガス換算

年度 需要部門	31	32	33	34	35	36
紙 バ ル プ	78.6	85.4	97.1	117.6	123.1	133.4
塩 化 ビ ニ ル	47.3	70.5	69.9	119.3	164.6	190.5
塩 化 ビ ニ リ デ ン						
調 味 料	49.7	54.9	51.3	59.0	60.8	67.2
塩 素 系 溶 剤	14.2	17.8	20.8	23.3	37.1	52.7
金 属 チ タ ン	15.3	11.2	6.5	8.5	6.9	7.8
殺 虫 剤	13.3	12.3	10.0	12.6	17.1	17.0
P C P	0.61	0.88	0.55	2.17	6.72	14.3
P O 誘 導 品	—	—	—	1.55	6.26	14.5
無 機 薬 品	18.0	20.5	22.9	28.3	39.2	53.7
染料および中間物	21.3	20.7	208.	24.7	31.0	36.7
T D I	—	—	—	—	0.33	2.1
そ の 他	75.4	70.9	76.4	101.7	124.7	140.0
合 計	334.3	365.1	376.2	498.3	616.9	729.9
回 収 塩 素	3.3	3.7	7.1	11.0	16.5	20.6
除 回 収	331.0	361.4	369.1	487.3	600.4	709.3

一橋大学研究年報 商学研究 7

「ソーダと塩素」Vol. 484 (1961)

### 三 塩素の需要量

塩素製品は今述べたように、多種多様の製品があるが、その需要量を部門別に見ると第1表のようになる。

この表の数値は、塩酸、普通サラシ粉、高度サラシ粉、液体塩素の塩素換算量およびその他ガスを直接消費したものの集計である。

この需要量をもう少し具体的に示すとつぎのようになる。

第1表によって、大量需要量および特殊なものについて、昭和三年を一として昭和三六年の需要量の増加率を見るとつぎのようになる。

塩化ビニル	四・〇三
塩化ビニリデン	—
紙・バルブ	一・六九
調味料	一・三四
無機薬品	二・九八

第2表 塩化物需要量

単位千トン、塩素換算量

需要部門	年 度		32	33	34	35	36
	塩 酸		99.3	97.6	118.7	135.6	150.2
普 通 サ ラ シ 粉		5.52	4.23	3.47	2.61	2.20	
高 度 サ ラ シ 粉		8.83	9.28	8.77	8.92	10.00	
サ ラ シ 液		23.5	27.1	32.4	32.4	28.6	
液 体 塩 素		104.6	104.9	139.8	157.4	178.4	
塩 酸 ガ ス		61.7	65.6	107.7	153.2	181.9	
四 塩 化 炭 素		4.56	4.17	4.94	6.88	9.20	
四 塩 化 チ タ ン		0.76	2.71	6.30	6.31	6.60	
臭 素 製 造		0.81	0.87	1.13	1.39	2.00	
外 販 用		2.50	2.44	3.12	4.11	4.60	
塩 化 ア ン モ ニ ウ ム		2.13	2.23	1.81	1.67	1.40	
次 亜 塩 素 酸 ナ ト リ ウ ム		3.24	3.91	4.04	4.35	7.10	
塩 素 酸 カ リ ウ ム		1.77	1.75	1.71	1.62	1.70	
二 酸 化 塩 素 用		—	—	3.55	9.21	14.00	
無 機 そ の 他		1.22	2.13	1.34	1.57	2.40	
四 塩 化 炭 素		4.56	4.17	4.94	6.88	9.20	
ク ロ ル ベ ン ゼ ン		3.72	3.37	4.14	5.01	6.10	
粗 ジ ク ロ ル ベ ン ゼ ン	}	4.93	5.01	5.94	10.06	13.20	
ジ ク ロ ル ベ ン ゼ ン							
染 料 中 間 物 そ の 他		1.84	1.80	2.30	3.15	4.70	
殺 虫 剤 (農 薬)		11.62	9.51	11.83	14.77	15.20	
P C P		—	—	1.85	5.91	14.20	
ト リ ク ロ ル エ チ レ ン	}	13.25	16.61	18.39	30.25	43.50	
パ ー ク ロ ル エ チ レ ン							
酸 化 エ チ レ ン		3.28	3.15	3.72	3.25	0.80	
メ チ レ ン ク ロ ラ イ ド		1.36	2.07	2.64	3.43	5.30	
塩 化 ジ フ ェ ニ ル		1.03	0.88	1.46	1.90	2.20	
P O 誘 導 品	}	2.14	2.37	1.46	5.13	15.10	
サ イ ザ ー				1.66	2.02	2.90	
有 機 そ の 他				1.99	2.36	3.10	
回 収 塩 素		3.70	7.09	10.97	16.49	20.60	
塩 素 ガ ス 合 計		361.44	369.15	487.31	600.40	709.30	

第3表 アメリカにおける生産量 単位千トン

年	生産能力	全生産量	市販量	輸出量	輸入量
1900	11.0	1.4	—	—	—
1905	30.0	4.5	—	—	—
1910	69.0	11.0	—	—	—
1915	150	30.0	—	—	—
1920	220	61.0	—	—	—
1925	255	100.2	52.5	—	—
1930	380.0	205.0	—	—	—
1935	445.0	330.0	207.4	5.8	—
1940	690	605.0	—	5.0	—
1945	1,464	1,192.1	—	4.2	6.8
1950	2,150	2,084.2	1,073.3	—	—
1955	3,970	3,421.1	1,867.0	30.0	—
1957	4,180	3,946.7	1,986.0	39.4	10.0
1958	—	—	1,781.1	25.4	14.2
1959	—	4,347.1	2,025.9	29.4	16.8
1960	—	4,636.9	2,216.6	27.4	26.7

C. B. Shephard: Chlorine, Its Manufacture, Properties and Uses (1962)

- 塩素系溶剤 三・七一
- 染料および誘導体 一・七二
- 金属チタン ○・五一
- 殺虫剤 一・二八
- P C P 二・三六

になるのである。以下、主なる塩素工業製品について、品質の変遷と優利点を見ることにする。その商品のその時点における優利性は、結局は需要量の増加によって決定せられるのであるが、その原因はやはり品質の優秀と価格の比較的の安価による。

アメリカの塩素生産量および用途別需要量を示すと第3表および第4表のようになる。同じ塩素を原料とする工業製品でも増加率はそれぞれ異なる。商品が購入するのはある使用目的に合致した使用価値を第一とし、その使用価値とその価格を比較して購入するのである。使用目的が同一ならば、競争がおこる。そして価格が同一ならば、使用価値の大きいものがその競争において優利

第4表 アメリカ用途別需要量

用途	年度								
	1925	1930	1935	1940	1945	1950	1955	1960	
パルプ、紙	53	47	33	22	16	14	15	16	
塩素系溶媒	—	—	—	27	24	20	14	14	
	—	—	—	6	9	11	11	11	
合成樹脂	—	—	—	5	8	10	11	11	
殺菌・除草剤	—	—	—	1	6	10	8	6	
冷凍機冷媒	—	—	—	12	11	10	5	6	
その他化学薬品	—	—	—	9	12	14	29	33	
全化学用	17	30	48	60	70	75	78	80	
衛生・消毒	15	10	9	6	5	3	3	3	
	10	8	6	5	4	3	—	—	
繊維その他	5	5	4	7	6	3	4	1	
総計	100	100	100	100	100	100	100	100	

C. B. Shephard; Chlorine. Its Manufacture, Properties and Uses, 14 (1962)

#### 四 塩素系漂白剤

##### 一 塩素系漂白剤の歴史

サラン粉が漂白剤として発明される前の十七世紀には、繊維の漂白は長時間を要する天日サランが用いられていた。天日サランは、木灰によるアルカリ処理をはじめ施し、湿った状態で天日にさらし、この操作を何回か繰り返し、その後酸で処理するのであるが、その酸処理には酸敗ミルクを用い、五―六日を要した。ミルクを乳酸発酵させて生じる乳酸を用いてアルカリを中和するものである。この漂白方法はいずれの点から見てもよい方法ではない。産業革命によって、工場において大量に処理するには、短時間に終了する方法でなければならない。この要求に応じたのが、化学製品による漂白で、その最初が塩素であった。

塩素は一七七四年にスエーデンのシェーレによつ

て発見され、彼は塩素の植物性色素に対する破壊作用を認めたと、これを漂白剤として有効性を確認したのは一七八五年フランスのベトレルである。しかし、当時フランスの繊維工業は絹織物が主で、この新しい漂白剤を使用する余地が少ないので、彼はこの技術を一七八八年、英国において木綿に実施した。塩素ガスや塩素水は臭気と刺激性のため、作業上不便であったが、一七八九年に塩素ガスをアルカリに溶解して、次亜塩素酸にすると、臭気も刺激もなくなり、漂白効果は同一であるので、これが用いられた。これはフランスのジャベル河畔で製造されたのでジャベル水とよばれた。

一方、一七九八年、イギリスにおいて、テナントは塩素ガスを消石灰に吸収させてサラシ粉を發明した。今の普通サラシ粉である。サラシ粉は漂白力が強く、固体であり、塩素のように刺激性の臭気や腐蝕も少なく、保管その他の取扱いに便利であり、しかも使用法が簡単で、漂白が迅速であり、その上価格が低廉なので、たちまち普及した。固体であることは、当時はパイプ輸送やタンク車などの輸送機関もないのであるから、固体である方が、液体や気体であるより取扱いが便利であったのである。漂白が短時間に行なわれるので、従来三ヶ月もかかり、その上広大な土地を必要とした天日サラシは姿を消し、漂白工業の工場の位置に重大変化がおこり、漂白工場は酸敗ミルクを供給する農村から都市周辺に集中するに至った。サラシ粉はその後今日まで商品として長く生命を保っているが、しかし次第に生産量が減じている。それはつぎの理由による。サラシ粉は簡便な漂白剤ではあるが、その製造には多くの労力と煩雑さがあり、塩素の製品への歩留りも悪く、ことに有効成分の含有率は三五%のごとく低く、かつ変質して有効成分は低下しやすく、また包装、運搬、保管の点も今日から見れば経済性が少ないのである。有効成分の低下の模様は、他の漂白剤と一まとめにして後述するが、この変質が最も大き

な欠点であるので、その欠点を減ずるため、その原因をなす吸湿水（約一〇％）をできるだけ除く方法が講じられ、水分二・五％の乾燥品を得たが末稍的方法であり、その効果は技術的にも経済的にも効果はなかった。また需要量が減じたのは、サラシ液、液体塩素、その他の漂白剤が進出し、そのために圧迫を受けたのである。

## 二 高度サラシ粉

サラシ粉は、わが国でも盛んに研究され、越智は〔工化誌二六卷一（大正一二年）、同二七卷三一（大正一三年）〕、その組成は、 $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  あるいは  $\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl} \cdot \text{CaCl}_2$  であり、漂白作用は  $(\text{ClO})$  によることを明らかにした。浦野は〔工化誌三一卷一〇三八（昭和三年）〕その組成を  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  とした。いずれにしても、有効塩素は  $(\text{OCl})$  による。したがって、全部を  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  の組成にすると、有効成分の含有率は理論上九九・四％になる。それが高度サラシ粉である。高度サラシ粉は熱分解が少なく、普通サラシ粉に比較して安定であるので、輸出など長期間保管が必要な場合には、高度サラシ粉の生産量が増した。

高度サラシ粉は一九〇七年、ドイツのグリースハイム社ではじめて生産したもので、サラシ粉の発明された一八七五年から三二年後のことである。このように大きく遅れたのは塩素の生産量がそう多くなく、サラシ粉の製品を長く在庫することなく消費したためであると考えられる。

わが国においては、高度サラシ粉は大正十一年（一九二二年）頃より研究が開始され、昭和二年大日本人造肥料会社で工業化され、その後研究が進められ、有効塩素六五―七〇％の安定な針状結晶  $3\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  が製造された。その後も多くの研究が進められ、優秀な製品が製造されるようになった。

高度サラシ粉は普通サラシ粉の二・三倍の有効塩素を有するばかりでなく、はるかに安定な化合物であり、取

第5表 サラシ粉・高度サラシ粉溶解による有効塩素得率

(濃度 Cl<sub>2</sub> 3.5%)

項目	種類	70%高度 サラシ粉	60%高度 サラシ粉	55%高度 サラシ粉	30%普通 サラシ粉	25%普通 サラシ粉
使用水量(cc)		900	900	900	900	900
製品使用量(g)		47.2	51.8	62.7	118.3	149.5
製品中有効塩素(%)		69.89	64.26	55.82	30.30	24.58
〃 (g)		32.90	33.29	35.00	35.84	36.75
溶液全量(g)		920	950	950	950	950
上澄溶液量(cc)		860	909	895	714	719
〃 比重(25°C)		1.022	1.025	1.026	1.056	1.057
〃 有効塩素濃度(%)		3.32	3.3	3.50	3.40	3.45
〃 有効塩素量(g)		29.18	30.27	31.33	24.28	24.81
〃 CaCl <sub>2</sub> 濃度 g/100 cc		—	0.47	0.45	3.39	4.20
有効塩素得率%		88.5	90.93	89.50	67.73	67.51

中村隆寿：「塩素および塩素漂白剤」113。(昭和29年)(技報堂)

扱いが安定である上に溶解性がよいことが大きな長所である。溶解性が漂白剤に必要なことは、サラシ粉を水に加え、上澄液を作って漂白にするからである。不溶解物があるので、その沈降速度が速いことも、サラシ粉の品質に関係する。これらの関係は中村隆寿著「塩素および塩素漂白剤」(昭和二九年)一一三ページに基づきのように記載されている。

「普通サラシ粉あるいは高度サラシ粉を溶解し、有効塩素濃度約三・五%の溶液を調製し、その溶解性と上澄液中の有効塩素得率とを測定し、第5表の如き結果が得ている。これは日本曹達の浦野の研究結果であるが、その不溶解物の沈降速度(室温二五度C)は高度サラシ粉においては、三五―五五分、普通サラシ粉においては約一時二〇分を要している。」

第5表に見られるように、高度サラシ粉は普通サラシ粉よりすぐれている。安定度も商品として重要であり、その比較を第6表に示した。

第6表 夏期における普通サラン粉・高度サラン粉の変化

種類	有効塩素(%)	1ヶ月後有効塩素(%)	分解率(%)
高度サラン粉	56.0	55.7	0.5
	63.0	62.7	0.5
普通サラン粉	30.3	27.2	10.0
	25.9	23.2	9.5

中村隆寿：塩素および塩素漂白剤，p. 110（昭和29年）（技報堂）

第7表 普通サラン粉・高度サラン粉の熱による変化

種類	有効塩素(%)	加熱後有効塩素(%)	見掛減少(%)	分解率(%)
高度サラン粉	55.98	55.68	0.30	0.5
	63.16	62.95	0.21	0.5
普通サラン粉	30.30	0.70	29.60	97.7
	25.95	0.59	25.36	97.7

中村隆寿：(前出)

第8表 各種サラン粉の輸出货量(単位トン)

種類 昭和年度	高度サラン粉	普通サラン粉	液体塩素
	30	1,593	—
32	2,490	6	5
33	3,012	45	—
34	3,364	93	12
35	3,201	139	152
36	4,402	96	84

ソーダと塩素，13，238（1961）

また一〇〇度に2時間加熱せられたる場合の変化は第7表のごとく分解しにくいことがわかる。

両者の価格は第9表に示すように、高度サラン粉は比較的高価である。このため、国内の漂白剤用には、サラン液その他の漂白剤を用い、高度サラン粉は主として輸出にする。輸出货量を見ると第8表ようになる。

### 三 サラン液

サラン粉にしても、高度サラン粉にしても、水に溶かし、その上澄液を使用する。サラン粉は消石灰に塩素ガス

を作用させてつくり、生成する  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  の部分が漂白作用をする。高度サラシ粉は、消石灰に塩素を作用させて水に溶かして不溶解物を分け、 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  の溶液を作り、その濃厚溶液を真空濃縮して、 $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の結晶を析出させて製品にする。使用時に溶液にするものなら、そして溶液の運搬に問題がなければ、塩素を石灰乳に作用させて漂白液をつくり、そのまま輸送して使用してもよいはずでこれがサラシ液である。普通サラシ粉、高度サラシ粉は固体にしようとしたから、苦心を要したのである。石灰乳に塩素を作用すれば、



の反応をする。高度サラシ粉のように、 $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  を析出させないので操作は容易である。有効塩素は八一〇%で比較的高い濃度になる。取扱いが容易で、性能がよければ商品としても優れていて、第2表に見られるように普通サラシ粉に代って使用量が増し、一方それに反して普通サラシ粉は圧迫を受けた。

#### 四 液体塩素

サラシ粉は普通サラシ粉にしても、高度サラシ粉にしても、またサラシ液にしても、その漂白作用は  $\text{ClO} \rightarrow \text{Cl} + (\text{O})$  による発生機の酸素である。塩素は水に溶けると、



のようになって塩素ガスが漂白作用を呈する。第9表に漂白剤価格比較表を示す。価格は次第に変わるが、液体塩素が漂白剤として安価であることがわかる。塩素の諸性質が判明して来たり、一九一五年第一次大戦においてドイツ軍によって塩素ガスが毒ガスとして使用されてから取扱いの方法も研究され、塩素ガスの容器したがって運搬の問題が解決し、一方漂白剤としての反応機構も明らかになって漂白に用いられることが多くなった。被漂白

第9表 漂白剤価格比較

漂白剤の種類	価格(円/kg)	有効塩素(%)	所要比	単位効力価格(円)
亜塩素酸ナトリウム	400	130	1	400
普通サラシ粉	23	32	4	92
高度サラシ粉	90	65	2	130
液体塩素	42	100	1.3	95
過酸化水素	170	—	2	340

中村隆壽：塩素および塩素漂白剤，178（昭和32年）（技報堂）

塩素工業製品の変遷

物が変質しにくいものの場合など、間接的なサラシ粉を使用するよりも塩素を用いた方が有利な場合はなおさらである。塩素は一般に作用が強すぎるのが欠点である。そこでこの欠点を回避するために、紙の漂白においてつぎのように何段階かに漂白が行われる。すなわち、大体の漂白は液体塩素で行ない、仕上げはサラシ液で行なうか、亜塩素酸ナトリウムあるいは二酸化塩素によって行なうかするのである。

### 五 亜塩素酸ナトリウム

漂白は色を白くすることであるから、色を白くすることが最も重要ではあるが、同時に被漂白物の劣化を招来しないこともそれに劣らずに重要である。その要求から生じたのが、亜塩素酸ナトリウムであり、二酸化塩素である。これらは有効塩素量が多く漂白能力が大きいが被漂白物質の生地を劣化させないのである。したがって従来完全な白さまで漂白されなかったもの、例えばクラフトパイプのようなものでも漂白されるようになった。これらの物質が使用されなかった主なる理由は製法の困難にあった。

亜塩素酸ナトリウムそのものは古くから知られていたのであるが、漂白作用についての研究は比較的新しい。一九二二年、ドイツのシュミットが亜塩素酸ナトリウムの中間体とも見らるべき二酸化塩素によるセルロースの精製に関する研究

[Ber. 55, 1529 (1922)] をしたのがはじめてで、その後米国の Mathieson Alkali Corp. が本格的に研究した。一九二七年頃より研究を着手し、一九二九年には製法および応用に関する研究をなし、一九四〇年には工業的生産をした。第二次大戦によって一時生産が中絶したが、性能がよいので、戦後は再び生産され需要が増した。

わが国における最初の生産者は日本カーリット会社である〔小川「日化協月報」No. 四二(昭和二六年)〕。同社は、昭和二三年より研究をはじめ、翌年からパイロットプラントによる試験を行ない、昭和二七年同社の群馬工場において工業生産を開始した。その後保土ヶ谷化学、大阪曹達でも製造している。自家消費するものが多く、商品として売買されるものが少ない。すなわち、塩素酸カリウムを原料とし、これを還元して二酸化塩素にして使用する量が多いからである。

二酸化塩素については後述するが、水に溶けると  $2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + 5(\text{O})$  のように酸化力は大きいが発性が強いので、取扱いが面倒であった。それで水酸化ナトリウム溶液に吸収させて亜塩素酸ナトリウム  $\text{NaClO}_2$  にすることが考えられたのである。

亜塩素酸ナトリウムの漂白剤としての優秀な点を述べて見るとつぎのようである。

(一) 漂白力が強い。しかも被漂白物を損傷しない点である。亜塩素酸ナトリウムの酸化電位がセルロースに付着している色素や汚物より高く、セルロースそのものより低いのである。したがって糸布やパイプを漂白するとき、色素やよごれは酸化せられて漂白されるのに、セルロースは何等作用を受けないのである。漂白の操作では、酸化力の強い塩素にしても、サラシ粉、サラシ液にしても被漂白物を損傷する傾向があつて、その被害をさける取扱ひ上の注意が必要になる。ことに塩素は漂白力が強いだけに被漂白物の損傷しないようにする注意が大切で

第 10 表 普通サラシ粉と亜塩素酸ナトリウムとの比較

種類	バルブ濃度 g/100ml	有効塩素/ バルブ (g/100 g)	漂白時間(時)	有効塩素 消費率 (%)	重合度	白色度	裂断長 km	伸度 %
サ ラ シ 粉	5	4.1 (38°C)	0	—	1,604	59.7		
			1.0	24.2	1,604	80.5		
			2.0	55.4	1,057	83.5		
			4.0	85.5	970	84.0		
			6.5	—	700	87.7		
	7	7 (38°C)	0	—	1,604	59.7	2.62	13.2
			0.5	—	1,021	82.9	2.48	14.0
			1.0	69.7	891	83.2	—	—
			2.0	82.7	709	90.0	2.46	9.4
			3.5	—	613	86.6	—	—
亜 塩 素 酸 ナ ト リ ウ ム	7.1	NaClO <sub>2</sub> / バルブ 8 (77~ 90°C)	0	—	1,604	59.7	2.62	13.2
			0.5	45.7	1,521	86.7	2.80	14.0
			1.0	54.5	1,619	87.5	—	—
			2.0	67.4	1,521	92.7	2.73	13.6
			3.5	79.0	1,441	95.7	—	—

ある。

今これらの漂白力の差を比較して見ると、第10表のようになる。試料は山陽バルブ亜硫酸未サラシバルブを用いている。第10表、第11表とも京都大学堀尾教授の研究結果〔ビスコース研究会講演集(昭和二五年)〕である。この表からわかるように、漂白時間が短かく、しかもよく漂白され、さらに重合度が示しているように、組織が破壊されない。これは漂白剤としてのよい性能を示すものである。

亜塩素酸ナトリウムはよい漂白剤であるが、第9表に見られるようにサラシ粉やサラシ液に比較して高い。そこで、亜塩素酸ナトリウムを有効に使用するために、現在バルブの一般漂白は何段階かで行う。第一段では普通の塩素を用い、第二段では亜塩

素酸ナトリウムを用いると仕上りの白色がよくなる。

また普通の漂白方法では漂白できないリグニンの多い(一五・四五%)縦バルブも亜塩素酸ナトリウムを使用すると、完全にリグニンが除去できる。しかし、七段漂白もしなければならぬのであるが、最初四段は、三一・五%の亜塩素酸ナトリウムと二%の酢酸を用い、圧力釜で一〇〇度、二時間反応させ、終りの三段は一〇・五%の次亜塩素酸ナトリウムで処理すると歩留まりが七八・六%の最良のアメリカ産バルブに匹敵するような良質の製品ができる。

次亜塩素酸ナトリウムは水性ソーダ溶液に塩素を送通して得られ、酸化力が強く、漂白作用も強いが、塩素酸ナトリウムと漂白作用を比較した堀尾教授の結果によれば、白色度、重合度、強度ともに亜塩素酸ナトリウムの方が優れている。

(二) 単位有効塩素に対する重量が軽いことも一つの特長である。理論有効塩素を比較しても亜塩素酸ナトリウムは極めて大きい。中村の発表によるとつぎのようになる。

有効塩素は純品で一五七%、純度八〇%のものでも一三〇%である。普通サラシ粉の約四倍、高度サラシ粉の約二倍の酸化力を有する。

(三) 固体・液体ともに濃厚な製品である。市販の固型は、塩素酸ナトリウム八六±一%以上、七六±一%以上の二種があり、特殊のものには五〇%のものもある。第11表に見られるように、普通サラシ粉および高度サラシ粉に比較して含有量は多い。液体のものには、三二%以上と二五%以上の二種がある。これはサラシ液の八%に比較して非常に大きな濃度になる。

第 11 表 普通サラン粉・高度サラン粉および亜塩素酸ソーダの比較

漂白剤	普通サラン粉	高度サラン粉	亜塩素酸ナトリウム
化学式	$\text{CaOCl}_2$	$\text{Ca}(\text{ClO})_2$	$\text{NaClO}_2$
分子量	126.9	142.9	90.45
理論有効塩素(%)	$\frac{2\text{Cl}}{\text{CaOCl}_2} = 55$	$\frac{4\text{Cl}}{\text{Ca}(\text{ClO})_2} = 99.2$	$\frac{4\text{Cl}}{\text{NaClO}_2} = 157$
市販品有効塩素(%)	30~35	60~70	130~135
不純物	遊離石灰、塩化カルシウムが多い	$\text{Ca}(\text{ClO})_2$ の結晶として得られるから、遊離石灰、塩化カルシウムは少ない	$\text{NaClO}_3$ の結晶の他 $\text{NaClO}_3$ , $\text{NaCl}$ の少量がある
安定度	貯蔵中温度、水分、光線の影響を受け、分解しやすい	比較的安定で、温度の交換が少ない	安定度が高い
用途	漂白	漂白・殺菌消毒	漂白・殺菌消毒
特質	漂白減量・強度低下作業煩雑	普通サラン粉に近き欠点あり	酸化力強きも繊維素を劣化しない

中村隆寿：前出，p 173.

(四) 製造もそう困難ではない。後述するように塩素酸のナトリウム塩またはカルシウム塩に、酸を加えて二酸化塩素を発生させ、これをアルカリ液に吸収させたものでもある。

#### 六 二酸化塩素

二酸化塩素をはじめて作ったのは、ファラデーであるといわれるから、かなり古いことである。二酸化塩素は沸点九・六度で、常温では赤黄色の気体である。二酸化塩素は爆発性が大きく、とくに有機物が混じて取扱いを誤ると爆発の危険性が多く、そのため漂白剤としての利用は最近まで考えられなかった。二酸化塩素は、 $\text{ClO}_2 \rightarrow \text{Cl} + 2(\text{O})$   $2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + (\text{O})$  のように分解するから、一モルから二・五原子の酸素を発生するから、亜塩素酸ナトリウムよりも有効な酸化剤になる。分子量も亜塩素酸ナトリウムより小さいから、単位重量当りの有効塩素量が大きくなる。水によく溶けることも漂白剤として都合のよいこと

である。二酸化塩素を活性ソーダに吸収させて亜塩素酸ナトリウムにして使用しなくても、そのまま水溶液で漂白剤に使用できるからである。温水では塩素、酸素、次亜塩素酸に分解するが、分解物は三者とも漂白作用を呈する。温水では分解するが冷水では分解速度がおそく、これまた漂白剤として都合がよい。分解速度が速すぎると、有効に作用せず空費するからである。水以外、有機溶剤、すなわち、氷酢酸あるいは四塩化炭素に溶解することも都合のよいことである。

漂白剤に用いられるようになったのは、空気、二酸化炭素あるいは窒素などの不活性ガスで五—一〇％に希釈すると、有機物に接触しても広い温度範囲の爆発限界になる。二〇度以下の温度ならば、三〇％の二酸化塩素を含むものでも危険なく取扱い得ることがわかった。そこで漂白剤として利用することができるようになった。

二酸化塩素は漂白剤としての長所は常温で気体であることである。気体のまま漂白できるから、小麦粉のように水の中へ入れることのできないものの漂白に都合がよいからである。

二酸化塩素の漂白力は亜塩素酸ナトリウムと同一で、パルプなど被漂白物を劣化することなく、しかも漂白を十分に行なうことができる。その他、パルプのサラシ減りが他の漂白剤に比較して少なく、またパルプを漂白するとき漂白段数が少なくて済む。

以上のように、二酸化塩素は優れた漂白剤であるので、使用量は多くなっている。しかし使用するには、使用者が工場内で塩素酸ナトリウムを原料として発生させるので、二酸化塩素そのものは商品として売買されることはない。売買されるのは原料である塩素酸ナトリウムである。

二酸化塩素の発生法には、マチソン法とケスチング法がある。

マチソン法は塩素酸ナトリウムを原料として、これを濃硫酸の存在において、亜硫酸ガスで還元し、生成した二酸化塩素ガスを水に吸収する。



ケスチング法は塩素酸ナトリウムを用いるが、わが国で用いられている方法は、良質の炭酸カルシウムを利用して、塩素酸カルシウムをつくり、これに塩酸を作用させてつくる。



この方法は塩素の損失が大きい欠点がある。

新マチソン法は、反応系中に塩素イオンがあると二酸化塩素の発生が容易になるので、最初から塩素イオンを加えておき、二酸化塩素を生じやすくしたマチソン法の改良法である。

## 五 無機塩素薬品

塩素を成分とする無機薬の種類は極めて多い。それは塩素が酸基として普通の元素であるから、塩化物は多くの金属元素によって生成し、容易に製造できるからである。

### 一 塩 酸

#### (一) 塩酸の歴史

塩素化合物のうち、最も多量に生産され、使用されるものは塩酸である。塩酸は塩化水素の溶液である。

食塩と硫酸鉄とを加熱して塩化水素を得る方法は古く一五世紀には発見されていたが、食塩と硫酸から製造

したのは一七世紀グラウバーであり、水素と塩素とから化合して作ったのは一八一〇年デイビーであった。塩化水素が大量に生産されるようになったのは、一七九〇年、食塩と硫酸からルブラン法によるソーダ原料である硫酸ナトリウムをつくるとき副生物として生産されてからである。当時塩酸の利用は少なく、大氣中に放棄していたが、煙害がおこったので、廢氣を水洗し、回収する塩酸を酸化して、塩素に変えてサラシ粉をつくり、漂白剤にした。塩化水素の酸化には二酸化マンガンが使用されたがこの反応は



のように塩化水素の含む塩素の半分しか塩素ガスにならない。また製造原価を引下げるために塩化銅を触媒とした空酸化がデーコン法として近年まで研究された。その反応は



ところがルブラン法はアンモニアソーダ法（ソルベー法）に圧迫されて一九二三年には完全に姿を消した。それはルブラン法が、ソーダそのものの製造においてもアンモニアソーダ法に圧迫されたばかりでなく、副生塩酸から塩素をつくり、サラシ粉をつくってソルベー法に対する短所をカバーして経営を合理化して維持していたのに、チャールス・ワットの食塩電解法（一八五一年）がグリースハイム・エレクトロン社によって一八九〇年に工業化され、水酸化ナトリウムと同時に水素と塩素が副生され、塩素ガスは塩酸を酸化するような煩雑な方法を講じなくてもよくなったからである。食塩と硫酸とからは塩酸を主たる製品とするためにのみ用いられるようになった。ルブラン法が衰え、電解法が多く行なわれるようになる、副生する塩素の利用が大きな緊急問題になり、ルブラン法の場合と全く逆に塩素は同時に発生する水素と化合させて、塩化水素をつくるようになった。塩化水

第 12 表 合成塩酸と硫酸分解塩酸純度の比較

	合 成 純 塩 酸	芒 硝 塩 酸
比 重	1.199	1.160
HCl	39.12	30.510
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	なし(まれに痕跡)	0.740
灼熱残渣	痕 跡	0.040
Fe	"	0.010
As	な し	0.004

無機化学全書Ⅲ, 113 (昭和 21 年)

塩素工業製品の交還

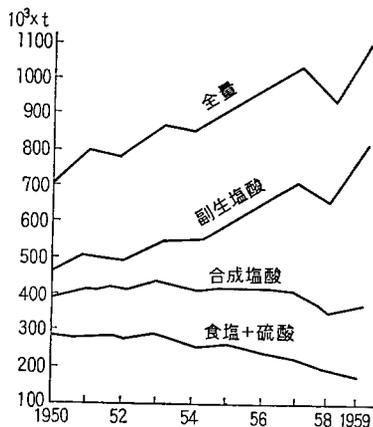
素はグルタミン酸ナトリウムや塩化ビニルなど用途が多くなったことも有利な点である。  
 合成塩酸は品質が優れている。食塩と硫酸とから生成する塩酸は、食塩と硫酸から不純物が混入するが、合成塩酸の場合は原料が水素と塩素で、両者とも気体であるので、不純物が混入する余地がない。これらの純度を比較するとつぎのようになる。塩酸は工業薬品である。

わが国では合成塩酸は、大正一〇年保土ヶ谷化学にて生産を開始し、昭和七年に硫酸分解法を凌駕し、昭和二〇年以後は分解法は行なわれていない。電解ソーダ法の最初の目的は水酸化ナトリウムであり、合成塩酸は副生物の利用であった。しかし、現在の傾向は水酸化ナトリウムの需要の延びは少なく、逆に塩素の需要が増し、その間にバランスがとれなくなると塩素源を他に求めることが必要になる。その問題を解決する方法には、副生塩酸を利用する方法、食塩と硫酸から塩化水素を得る方法の再採用などがある。

副生塩酸とは、有機化合物に塩素を作用させて塩素化合物を製造するとき生成する塩化水素である。例えば、クロロベンゼンをつくるとき、ベンゼンに塩素を反応させ、塩化メチレンをつくるときメタンに塩素を反応させるが、それらの反応式は



第1図 アメリカにおける塩酸の方法別生産額



J. S. Scone: Chlorine its Manufacture, Properties and Uses, p. 202 (1962).

昭和三五年には三・五万トンに上る。三万五千トンといえは昭和三五年度合成塩酸の生産量が一三万五千トンであるから、約二六%に当り、大きな量である。ただし、副生塩酸は不純物を含むので、合成塩酸に比較して純度などで短所のあることは免がれない。したがって用途も限定される。

### (二) 塩酸の用途

塩酸の用途は古くより、酸として、あるいは化学薬品の塩化物の原料であった。しかし、その量は多くなかったため、ルブラン法によるソーダ工業では、副生する塩化水素は酸化して塩素にして、サラン粉を製造した。酸としての利用が増したのは、わが国では、グルタミン酸ナトリウムの製造、アミノ酸しょうゆおよびしょうゆの速醸法が盛んに行なわれるようになったためである。グルタミン酸はじめその他のアミノ酸は食物の栄養分と

のようになる。有機化合物は一般に水に溶けなく、塩化水素は水に溶けやすいので、塩化水素を容易に回収することができる。

塩素源ことに塩酸をここに求め得たのは、有機塩素化合物の生産が大量になり、したがって副生する塩酸も大量になったからである。今アメリカの塩酸生産量を示すと第1図のように、合成法や分解法をはるかに上まわるようになった。わが国でも第1表に示すように、昭和三〇年にはその量は一万トンであったものが、

第 13 表 合成塩酸用途別出荷実績 (自家消費を含む)

単位 : t

需要部門	年度	31	32	33	34	35	36
	輸 出		2,622	1,276	2,033	1,878	2,922
鉄 鋼		19,779	20,461	16,851	24,854	33,132	36,709
(化 学 工 業)							
中間物及び染料		—	17,836	15,833	21,379	23,178	22,033
無機薬品		—	30,743	26,865	28,235	38,462	48,016
電解ソーダ		—	—	10,923	16,761	20,150	25,105
塩化ビニル・塩化ビニリデン		—	25,540	20,002	28,229	33,387	41,862
その他とも計		74,756	82,136	82,355	98,906	124,813	144,573
人絹・スフ		592	1,051	915	1,227	1,425	1,498
紙・パルプ		1,454	1,336	1,746	4,483	8,211	10,787
(食 料 品)							
化学しょうゆ		55,298	47,259	48,628	57,212	55,946	50,239
グルタミン酸ソーダ		89,107	104,608	94,641	101,779	119,320	133,664
衛生用品		2,501	2,860	2,255	2,238	3,406	2,590
その他とも総計		264,605	279,660	269,381	316,981	381,306	420,841

ソーダと塩素 : 13, 239 (1961)

しても味のうま味の成分としても必要であり、たんばく質の加水分解によって生成するものがあるが、その分解のため触媒としては硫酸、塩酸いずれでもよいが、分解後にアルカリで中和したとき、塩酸は食塩が生成するので硫酸よりは適している。こうして、塩酸はグルタミン酸の製造引いてグルタミン酸ナトリウムの製造に不可欠なものになり、大きな需要量となって来たのである。また戦時中しょうゆの代用品として化学しょうゆが登場した。これは魚肉などのタンパク質を塩酸で分解したものであるが、戦後野田醤油で発明し、現在もお広く採用されている方法では、5%の塩酸で大豆の分解を大部分行なわせた後、仕上げとして麹菌による発酵を行なわせたものである。この方法によると従来の天然醸造法では一ヶ年かかっていたしょうゆの製造を約三ヶ月に短縮できるようになっ

第 14 表 食品関係に消費される塩酸の割合

昭和	31	32	33	34	35	36
割合%	54.6	54.3	53.2	50.2	46.0	43.7

た。これらに要する塩酸の消費量を見ると第13表のようになり多量になる。この他に塩化水素ガスにして、塩化ビニル、塩化ビニリデンその他に使用する量は第2表に示すように多い。

塩酸の用途のうち、化学しょうゆやグルタミン酸ナトリウムのような食料関係に占める割合を計算すると第14表のようになる。

このように塩酸が食品工業に多量に用いられているが、この方面の需要が将来も同じであるか否かは疑問に思われる。すなわち、グルタミン酸の製法が現在の塩酸による分解法が他に転換される傾向にあるからである。従来の方法（抽出法）以外の方法につきの三つの方法がある。

(一) アルカリ法      てん菜糖の廃液に水酸化ナトリウムを作用させて、グルタミン酸をつくる方法である。てん菜中には、その品種、気候、風土、栽培条件などによって異なるが、少ないもので〇・〇四—〇・〇七%、多いもので〇・一五—〇・一八%のバイログルタミン酸を含む。これを水酸化ナトリウムで加水分解させてグルタミン酸にした後塩酸で中和して製する。塩酸分解法とは酸アルカリが逆になるのであるが、この方法では塩酸はかなり使用することになる。しかし、この方法による生産は第15表のように非常に少ない。

(二) 発酵法

酵素によってグルタミン酸をつくる研究が一九五〇年以来盛んになりわが国でも多くの研究が行なわれ、協和発酵、味の素、旭化成その他において工業化されている。現在最も有利な方法はグルコースとアシモニアを用いる方法で、菌は自然界から分離したLグルタミン生産菌で、発酵培地の組成はグルコース、アン

モニア、第一リン酸カリウム、硫酸マグネシウムおよび有機質栄養物である。グルコースは普通一〇—一三%の濃度で、窒素源としては無機アンモニウム塩、アンモニア水、尿素などを用いる。グルコースはでんぷんを加水分解してつくる。培養温度三〇—三四度で、三〇—四〇時間で発酵が完了し、Lグルタミン酸は発酵液中に一デシリットル三—五gの濃度となり、対糖収率は、三〇—五〇%になる。発酵終了後に除菌し、その上澄液からグルタミン酸を単離する。この方法では塩酸は直接には全く使用しない。

(三) 合成法　グルタミン酸の構造式がわかり、しかも、比較的簡単なものであるから、安価豊富に入手できる物質を原料として合成法によってグルタミン酸をつくろうとすることは今日の技術から見てもそう困難なことではないから、その出現は当然な成行と言えよう。グルタミン酸の合成法は古く、一八九〇年オルフがレブリン酸から合成したが、最近になって工業的な合成法が多数研究された。最近味の素社で工業生産をはじめたのはアクリロニトリルを出発点とした合成法であり、他の原料は水素、一酸化炭素、メタン、アンモニア、空気であるが、水素と一酸化炭素はメタンと空気から、他の原料は極めて普通のものが数種に過ぎない。塩酸は全然使用しない。この方法では、Lグルタミン酸の他に同量のDグルタミン酸を生じる。Dグルタミン酸は味がよくなく調味料にはならないからそこにこの方法の欠点がある。DL—グルタミン酸の混合溶液からLグルタミン酸だけを単離するには、混合溶液にLグルタミン酸の結晶を入れておけばよい。

以上グルタミン酸を製造する方法を述べたが、現在その方法がどの割合で行なわれているかは塩酸の消費にとつて重要な問題になる。発酵法および合成法では塩酸分解法に比較して原価が二〇%も低下するからである。つぎの第15表はわが国の各社の製法別設備能力である。表中に抽出法とは塩酸分解法のことである。

第 15 表 各社の設備能力・製法

会社名	工場	設備能力 (月産, トン)	製法
味の素	川崎	800	抽出法
		1,000	
旭化成	九州	600	抽出法
		300	
旭化成	延岡	450	抽出法
		300	
三協三	防府	300	抽出法
		100	
日新	八幡	60	抽出法
		50	
鈴木	広島	120	抽出法
		70	
江崎	京都	30	抽出法
		20	
大阪	大阪	15	抽出法
		5	
グ	和泉	5	抽出法
		2	
日本	帯		アルカリ法

注) 鈴木化学は協和発酵から半成品の供給を受ける。

上掲の表から、方法別に設備能力を集計するとつぎのような数値になる、数値は月産当りのトン数を示す。

発酵法 二七〇〇  
抽出法 一〇〇〇  
合成法 三〇〇  
アルカリ法 二

将来は抽出法が減じ、発酵法および合成法が増加する傾向にある。したがってグルタミン酸ナトリウムに使用される塩酸量も減ずることが予想される。

れている塩酸も使用量ののびはこれまた考えられない。それは戦時および終戦直後食糧事情が悪かったときは、質より量の必要が叫ばれ、その必要から化学しょうゆや速醸法が行なわれたのであるが、今日は食糧事情が豊富になり、量より質の要求が多く、塩酸を使用するしょうゆ製造が減ることが予想されるからである。

(四) クロルスルホン酸 クロルスルホン酸は生産が一万三千トンあり、生産額も多い。塩化水素と無水硫酸と反応して作るので、塩化水素ガスの消費として重要である。用途は染料、医薬、合成洗剤の合成用である。

塩化水素は塩化ビニル・塩化ビニリデンなど合成樹脂・合成繊維に多量に使用されるが、これは別項に述べる  
(五) その他の無機薬品

塩素の使用部門としては、無機薬品は、亜塩素酸ナトリウム・二酸化塩素の他に臭素、塩素酸ナトリウム、塩化亜鉛、塩化リン、塩化アルミニウム、塩化バリウム・塩化第二鉄、塩化第二水銀その他多くの塩化物がある。

## 六 冶 金 関 係

塩化物は一般に沸点が低いので、蒸留によって精製ができるし、還元も容易なので金属の特殊な精練に利用される。

### 一 チ タ ン

冶金関係で塩素が多量に用いられたのは、チタンが高温に耐える軽合金として、ジェットエンジンに使用されるようになり、その製練に塩素が必要になってからである。塩化チタンは塩素ガス中でチタンを三五〇度に熱すれば生成し、沸点が一三六・五度であるので、蒸留して出て来るのを集める。これを金属マグネシウムあるいは金属ナトリウムで還元すれば、金属チタンを得る。金属チタンの製練に塩素が使用されるのは、チタン鉱石から四塩化チタンにするときである。金属チタン一トン製造するのに、塩素四トン使用し、そのうち二・七トン回収できる。チタンがジェットエンジンに使用されるようになり、チタンが増産され、そのために消費される塩素が多くなった。しかし、対空兵器がジェットエンジンからミサイルに変わると、チタンの需要量が減じ、したがってそれに使用する塩素量も減少して来ている。昭和三十一年に一万四〇〇〇トン、昭和三十二年に一万トン、昭和三十

三年三万六〇〇〇トン、昭和三四年に二千トン、昭和三五年には僅かに五〇〇トンの液体塩素が金属チタン製造に使用されている。しかし、四塩化チタンは他の方面に利用され、それに使用される塩素量は第2表に示したようになり多い。四塩化チタンは、ブチルアルコールと化合させて、耐熱性のチタン酸ブチルをつくり、絨毯、緞張など法定不燃性織布に不燃性を与えることやポリプロピレン合成などの触媒の製造、高級白色顔料の製造の原料になお多量に使用される。

## 二 その他

冶金関係でその他のものうち主なるものはゲルマニウムとシリコンの製練である。いずれも半導体として重要なものである。

ゲルマニウム製練において、塩素は四塩化ゲルマニウムにして精製するときに用いる。粗酸化ゲルマニウムを濃塩酸に溶解し、これに塩素ガスを送通して粗四塩化ゲルマニウムとなし、粗四塩化ゲルマニウムを蒸留によって精製する。四塩化ゲルマニウムの沸点は八六度Cのごとく低いから、精製には蒸留法が適している。

シリコンの製練の方法にも種々あるが一つは四塩化ケイ素にして、蒸留によって精製する。工業用金属ケイ素に塩素ガスを用させて粗四塩化ケイ素をつくる。精製四塩化ケイ素から精製酸化ケイ素をつくり、これを水素、亜鉛あるいは金属ナトリウムで還元する。

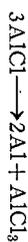
他の方法は、現在最も広く用いられている方法で、工業用金属ケイ素に無水の塩化水素を作用させて三塩化シランをつくり、化学処理と蒸留を組合せて精製するが、蒸留は四塩化ケイ素より容易である。三塩化シランは一〇〇〇—一二〇〇度のごとき高温において分解するか、あるいは水素で還元して精製シリコンをつくる。しかし、

これら新金属の精製に使用する塩素の量はそう多くない。

将来多量に使用される可能性のあるのは、アルミニウムの製練が現在の方法から、塩化物に変わるようなことになったときである。その方法は酸化アルミニウムをコークスで還元すると金属アルミニウムが混在する程度にできる。その混合物に塩化アルミニウムを加えて加熱するとつぎの式によって、一塩化アルミニウムができる。



$\text{AlCl}$  は気発性であるので、留出される。これはまたつぎのように熱分解して精製金属アルミニウムができる。



この方法が行なわれるようになれば、塩素の需要量が増すことが期待される。

## 七 塩素系溶剤

油脂類を洗浄によって除くには、古来せっけんがあり、近年多くの合成洗剤が発明されたが、これらの洗剤が使用されない場合には、石油系の溶剤が用いられた。羊毛関係のものには、しみ抜きベンジン（工業ガソリンの規格一号を用いる）、機械類の洗浄には軽油が用いられていた。これらの石油系の溶剤は価格がやすく、沸点も、しみ抜きベンジンでも、五〇%留出温度が一〇〇度のように低く、溶解力も大きく、今日まで長い間使用されている。しかし、石油系溶剤、ことにベンジンは工業用のものでも、初留温度は三〇度であり、引火点が零下二八度のごとく低いので、火災の危険が大きいという重大な欠点がある。そのため不燃性の溶剤で、溶解力が石油系ベンジンに劣らないものが要望されることは当然のことである。衣服などのよごれは脂を主体とし、これにほこ

りが混じたものである。そこでこれらの目的に沿う溶剤は有機物に限定される。

## 一 四塩化炭素

不燃性であり、ことに四塩化炭素は消火剤に使用されるほどである。普通の溶剤のほか、機械器具の洗剤にも用いられるが、つぎのような欠点がある。

まず、有毒である。四塩化それ自身も有毒であり（その程度は第14表参照）、高熱下で水分と酸素があると猛毒をもつホスゲンを生じる。

つぎに価格が高いことである。四塩化炭素は二硫化炭素と塩素からつくるので高価であり、一キログラム当り（昭和三五年）、四塩化炭素一〇〇〇円するのに、トリクロロエチレンは約六五円、パークロロエチレンは約七〇円である。以上の理由により、四塩化炭素以外の不燃性溶剤が要望される。クロロホルムも不燃性のよい溶剤であるが、麻醉性があつてこれも不適當である。

## 二 トリクロロエチレン・パークロロエチレン

(一) トリクロロエチレン・パークロロエチレンの歴史 洗浄用の溶剤として理想的なものの条件はつぎのものが考えられる。

溶剤の性質上の条件として

高度の溶解力、急速の浸透性、経済性、高温における安定性、被抽出物との速やかな分離

操作上の条件として

毒性の弱いこと、火災の危険がないこと、蒸発潜熱が小さいこと、比熱が小さいこと、蒸留に適した沸点

溶剤である以上、溶解力の大きいことは勿論であるが、繊維の間のこまかい隙にまで入りこむためには浸透性  
が大きいことが必要である。被抽出物との速やかな分離ができることは仕上げおよび溶剤の回収に必要な条件で  
ある。毒性が弱いこと、火災の危険のないこと、高温における安定性も防災管理上必要な条件である。蒸発潜熱  
が小さいこと、比熱が小さいこと、蒸留に適した沸点は燃料の節約に関係する。これらはすべて経済性と結びつ  
くが、溶剤そのものの安いことも必要である。

これらの諸条件に適した溶剤が、トリクロロエチレンおよびパークロロエチレンである。四塩化炭素は分子式  
が  $\text{CCl}_4$  であり、クロロホルムは分子式が  $\text{CHCl}_3$  である。したがって、不燃性の溶剤はその分子式がこれらの  
分子式に類似したものであることが予想される。トリクロロエチンの分子式は  $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ 、パークロロエチ  
レンの分子式は  $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$  である。

一八二〇年にファラデーがパークロロエチレンを発見したが、工業的に生産されるようになったのは、一九〇  
〇年でドイツでなされ、続いてオーストリア及びイギリスでも生産された。アメリカでは一九二五年までは国内  
の生産は少なく、ほとんど前述の欧州三ヶ国から輸入していたが、一九三〇年に機械の洗浄にトリクロロエチレ  
ンが使用されるようになる、漸次生産量が増し、デュボン社では一九四五年に年額一一万五〇〇〇トンに増し、  
他の会社もつぎのように生産を開始した。

Westvaco Chlorine products Co. 1933年(1951年に中断)

Hooker-Detrex Corp. 1947年

The Dow chem. Co. 1948年

Niagara Alkali Co. 1949 年

Columbia-Southern Chemicals Div. 1956 年

Pittsburgh Plate Glass Co.

一九六〇年のアメリカの国内生産は年産一七万六〇〇〇トンであり、消費量の約一六％は輸入する。

パークロロエチレンは塩素—炭化水素化合物をつくるときの副生物であり、最初の生産の時期は不明である。

デュポン社が一九三二年にはじめて生産を連続式方法で開始、一九三三年、ドライクリーニングに使用されるようになつて急速に増加した。アメリカにおける各社の生産開始期を見ると

The Dow Chemical Co. 1935 年

Columbia-Southern Chemicals Div. 1949 年

Pittsburgh Plate Glass Co.

Diamond Alkali Co. 1950 年

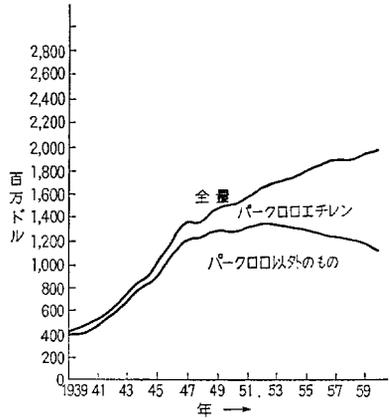
Stanfer Chemicals Co. 1954 年

Frontier chemicals Co. Div. 1958 年

Vulcan Materials Co.

アメリカにおける国内の生産額は一九六〇年には一〇万五〇〇〇トンであり、輸入は一九五八—一九六〇年にアメリカ全消費量の一一％に達する。パークロロエチレンのアメリカにおける消費量の伸びは第2図に見られるように大きい。

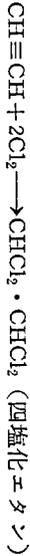
第2図 アメリカにおけるドラ  
イクリーニング溶剤全消  
費量



C. B. Shephard: Chlorine Its Manufacture, Properties and Uses, (1961)

特質

トリクロロエチレン、パークロロエチレンはアセチレンと塩素を原料として製造される。



両者とも無色透明な溶液であるがその性質のうち主なるものを挙げる。

溶剤としての性質を列記すると第16表のようになる。

塩素工業製品の交選

わが国においては、昭和九年、北海曹達株式会社（現在東亜合成伏木工場）で過剰塩素処理の目的で製造を開始し、第二次大戦中には、航空機、自動車などのエンジンやモーターの洗浄や揮発油の代用として家庭用しみ抜きに大量に生産され、昭和一七年には二四〇一トンに達した。終戦とともに生産は中止されたが、現在は第1表に見られるよう多量に生産されるに至った。

三 トリクロロエチレン・パークロロエチレンの

第 16 表 性質の比較

	トリクロロエチレン	パークロロエチレン
組成	CHCl=CCl <sub>2</sub>	CCl <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>
分子量	131.4	165.85
比重	1.473~1.475	1.628~1.632
沸点 °C	85.7~87.7	117~123
比熱 cal/g/°C	0.215	0.21
粘度 C.P.(20°C)	0.58	0.88
蒸発潜熱 (cal/g)	57.2	50.0
水溶解度 gH <sub>2</sub> O/100g 溶剤 (25°C)	0.032	0.02
引火点	なし	なし

電気化学 KK 提供資料

洗浄力は両者とも大である。ことにトリクロロエチレンの溶解力は大きく、常温においてガソリンの約四倍、五〇度において約七倍の強度がある。パークロロエチレンの溶解力はこれより小さいが、ガソリンよりは強い。トリクロロエチレンは溶解力が強いので、ドライクリーニングに用いると羊毛などの洗浄では強過ぎて、毛織物の光沢をなくし仕上げが冴えないので、ドライクリーニングにはパークロロエチレンが多く使用され、トリクロロエチレンは機械の洗浄に用いられる。パークロールエチレンの八〇%はドライクリーニングに、他の二〇%は機械・器具の金属部品類の脱脂洗剤などに用い、トリクロロエチレンは逆に八〇%が金属部品の洗剤に用い、残り二〇%はドライクリーニングの溶剤に用いる。

などに適当な性質である蒸発潜熱および比熱が小さいことである。これは燃料が少なくて、また溶剤の回収に都合がよいからである。沸点が低い方が溶剤の回収、その他に都合がよいが、沸点があまりに低いと、自然蒸発する量が多くなる。

不燃性で引火爆発や火災の心配がない、アメリカでは都市では石油系の溶剤は使用が禁止されている。加熱、蒸発、回収、精製

第 17 表 最大許容濃度

品 名	最大許容濃度 ppm	品 名	最大許容濃度 ppm
エチルアルコール	1,000	パークロロエチレン	200
ガソリン	500	ベンゾール	25
エーテル	400	四塩化炭素	25
メチルアルコール	200	二硫化炭素	20
トリクロロエチレン	200	塩素	1

日本化学会編：防災指針より。

毒性が少ない。衛生管理の必要から、毒性の大小も問題になる。第17表は最大許容濃度の比較である。

また金属を侵さないことも機械の部品の洗浄に適している。

価格はガソリンに比較すれば高い。トリクロロエチレンは一キロ約六五円、パークロロエチレンは一キロ約七〇円である。しかし四塩化炭素の一キロ一〇〇円よりは安い。経済性は溶剤そのものの価格のほかに回収率も大きく関与し、回収率が高ければ、それだけ経済性が上るわけである。今、電気化学KKの資料を引用してその経済性を見るとつぎのようになる。

トリクロロエチレンは加温に要する熱量は少なく、九五―九八%の高回収率を得る。一日六〇〇個の部品を洗浄しているある機械製作所において、トリクロロエチレン使用前では、一日の使用量は、一ドラム罐三、六〇〇円の白灯油五罐と一ドラム罐一万二〇〇〇円の水酸化ナトリウム一罐を要した。これは部品一個当たり五〇円である。トリクロロエチレンを使用すると、一日の使用量は、二万五〇〇〇円のトリクロロエチレンが半罐であるから、部品一個当りの費用一七円となる。結局一個当り三三円の合理化になる。これは材料費のみの比較であるから、この他に脱脂時間が従来の二分の一―三分の一に、消耗品は三分の一に節約できる。

(価格は昭和三六年末現在のもの)

第 18 表 溶 剤 の 経 済 比 較

溶 剤	1 ドラム当りの 価格	1 ドラムにて洗濯できる 背広三つの数量 (着)	背広一着当りの 溶剤価格 (円)
ガ ソ リ ン	6,000	230 ~ 400	25 ~ 15
トリクロロエチレン	20,500	400 ~ 600	51 ~ 34
パークロロエチレン (回収機使用の場合)	22,000	700 ~ 850 1,400 ~ 1,800	31 ~ 25 15 ~ 12

電気化学 KK 資料より。

またパークロロエチレンについての例は第18表に示される。

以上のように、トリクロロエチレンおよびパークロロエチレンは優秀な不燃性の溶剤であり、次第に需要量が増し、アメリカでは全洗剤の約五〇%を占めるほどになっていく。これはアメリカでは、都市では石油系の溶剤が使用できないからであるが、また溶剤としても優秀であるからである。

わが国ではドライクリーニングを取扱っている業者のうち約十分の一軒がパークロロエチレンを溶剤として用いている。これは従来のガソリンに馴れているからである。将来は塩素系の溶剤が次第に増すことが予想される。

トリクロロエチレンおよびパークロロエチレンに競合する溶剤は近い将来は出現しないと思われる。有機化合物は分子量があまり大きいと粘性を増し、さらに大きいと固体になるからである。浄剤は分子が小さいことが予想される。また価格の点で、原料は炭化水素を原料とすれば組成のその組合せはそう多くないからである。

#### 八 塩素有機薬品・染料中間物

塩素有機化合物の中で、トリクロロエチレンなど洗剤や後で述べる農薬はその項で述べることにして、ここではごく普通ものを述べる。塩素有機薬品や染料中間物は第2表に述べたようにかなりの生産量があり、アメリカでも非常に多量に使用

第 19 表 アメリカの塩素需要量

単位 t/日

化合物	年	1925	1935	1945	1950	1955	1960
	六塩化ベンゼン	—	—	—	89	86	30
四塩炭炭素	35	120	420	410	620	850	
クロラール	—	—	—	125	194	300	
クロロホルム	3	5	20	40	98	190	
塩化パラフィン	—	—	69	33	45	50	
塩化エチル	—	—	110	170	260	300	
ジクロロベンゼン	3	15	70	120	150	200	
酸化エチレン) エチレングリコール	—	178	390	968	1,450	2,040	
合成塩酸	—	25	165	310	440	520	
グリセリン合成	—	—	—	113	277	300	
塩化メチル	—	5	66	60	80	175	
塩化メチレン	—	—	25	90	177	310	
モノクロロ酢酸	—	—	—	30	55	55	
モノクロロベンゼン	8	40	230	350	390	570	
パークロロエチレン	—	2	150	240	420	490	
プロピレングリコール	—	—	18	140	126	270	
チタ	—	—	—	—	63	80	
トリクロロエチレン	—	20	310	380	530	650	
塩化ビニル	—	—	105	285	510	610	
合計	49	410	2,258	4,050	6,101	8,390	

C. B. Shephard: Chlorine, Its Manufacture properties and Uses (1962).

されているから、わが国でも今後は生産量は増すことが予想される。

エチレンクロロヒドリン

有機合成の中間化合物として多量に用いる。例えば酸化エチレンは第19表に見られるようにアメリカでは化学薬品中で最も多量に生産されるものであり、わが国でも昭和三五年度に一万六〇〇〇トンも生産しているが、酸化エチレンを製造するにはエチレンクロロヒドリンに消石灰を加えて加水分解してつくる。酸化エチレンは界面活性剤、有機合成顔料、クン蒸消毒、殺菌剤に用いる。

塩素工業製品の變遷

また耐寒潤滑油、溶剤、不凍ダイナマイト、有機合成に使用するエチレングリコールは昭和三五年に一万四〇〇〇トン生産しているが、これは酸化エチレンを原料としているので、間接にはエチレンクロロヒドリンを原料としている。

その他四塩化炭素は溶剤のほか、フレオンなどの原料に、塩化メチルやモノクロロ酢酸、モノクロロペンゼン、ジクロロペンなど有機化合物の合成に用いるものの種類と量は多い。

有機塩素化学薬品の生産量が将来増すことはアメリカの生産を見ればわかる。勿論、米国とわが国とは国状は異なるにしてもわが国の将来の大体の傾向を知ることができる。

そして、第4表に見るように全塩素需要量に対する化学薬品の比率は一九二五年で一七%であったものが、一九五〇年には七五%、一九五五年には七八%、一九六〇年には八〇%の多きに達したのである。

## 九 殺 菌

塩素ガスは第一次大戦において、一九一五年ドイツ軍によって毒ガスに使用されて以来、塩素ガスおよび塩素化合物が毒ガスとして注目され、多くの研究が行なわれ、ホスゲン、ジホスゲン、クロロピクリン、ジクロロエチルサルファイドなどが使用された。

塩素は生物の組織を犯すので、その有毒作用を利用すれば殺菌を行なうことができる。また塩素有機化合物には有毒作用を持つものがあり、そのうちあるものは殺菌剤、殺虫剤、殺鼠剤として農薬に多量に利用されるようになった。

第 20 表 水道の消毒に使用される塩素製品 単位 トン, 歴年

昭和	22	24	27	30	32	33	34	35	36
	普通サラシ粉	1,644	582	112	10	7	1	8	
サ ラ シ 粉	—	—	—	1,684	—	124	1	36	—
液 体 塩 素	2,573	3,134	4,080	4,603	5,603	6,533	6,855	7,990	9,284

日本ソーダ工業編：統日本ソーダ工業史 207, 211 (昭和 27 年)

ソーダと塩素：13, 237, 239, 240 (1962)

塩素工業製品の変遷

### 一 殺 菌

水の殺菌には、はじめはサラシ粉が用いられていたが、現在は液体塩素を多く使っている。第二次大戦後、米軍が進駐してから、公衆衛生がやかましくなり、殺菌が厳格に行なわれるようになると、水道の消毒用に使用される塩素の量は増加している。

サラシ粉は上下水道用に、戦前、例えば昭和一九年配当実績は五九六トンで、全体の消費量の二%であったがこれは昭和一六年—一九年までの最高である。昭和二〇年には配当実績五三五トンであるが比率は六・七%である。その後の消費量の増加を見ると第20表のようになる。

この表に見られるように、水道の消毒剤として、液体塩素は将来も漸次需要を増すことが予想される。それは、赤痢などまだまだ流行し、飲料水その他の消毒が必要であるからである。サラシ粉、サラシ液も消毒に全然使用されないわけではないが、取扱いが塩素より不便であるので、その使用量は非常に少ない。

### 一〇 農 薬

農薬は農作物の病害虫の防除に用いるものである。農薬の種類は、使用目的によつて、殺菌剤、殺虫剤、除虫剤、植物生長調整剤その他がある。使用に際して、溶

液にして浸漬するもの、ガス状にして燻蒸にするもの、煙状にする燻煙剤などがある。

農薬の使用は古く、一六九〇年フランスでタバコが用いられ、一八〇〇年にコーカサスで除虫菊が用いられた。今日でも多量に使用されている石灰イオウは一八五一年にウドンコ病に有効なことが発見され、ボルドウ液は一八八三年にブドウの露菌病に有効なことが発見され、その後種々の農薬がつきつき発見された。例えば、二硫化炭素、青酸ガスが使用され、一九世紀になるとヒ素化合物が現れた。はじめは亜ヒ酸が使用されたが、一九〇七年ヒ酸鉛が、効果が多い上に薬害が少ないことが発見されて、多量に使用されるようになった。しかし、ヒ素は人畜に毒性があるので、フッ化アルミニウムナトリウム  $\text{Na}_2\text{AlF}_6$  の効力が発見され、今日でも使用されている。

これらの無機化合物に対し、有機化合物では一八五四年除虫菊の有効成分が発見され、その後デリスなど植物系の殺虫成分の研究が行なわれ、その後第二次大戦に際し、デリス、除虫菊の入手が困難になると農薬の合成の研究が行なわれるようになった。

塩素が農薬の合成に如何に利用されたか。現在使用されている農薬にはつぎのものがある。

塩素を含むもの DDT、BHC

リンを含むもの パラチオンなど

ヒ素を含むもの ヒ酸鉛など

水銀を含むもの 塩化第二水銀

イオウを含むもの イオウコロイドなど

その他

## 一 塩素系

塩素は毒ガスにも使用され、殺菌にも使用されるので、病虫害の防除の農薬として注目されるのは当然であるが、塩素ガスは人畜や植物に無差別に犯すので、そのままでは農薬にはならない。理想的な農薬は、対象の病菌や虫に対しては大きな効果があるが人畜や農産物に対しては無害であることが望ましい。そうした制限があると、種類はそう多くない。

クロールピクリンは一八四八年イギリスのステンハウスによって合成され、第一次大戦のとき一九一六年に催涙性毒ガスとして使用され、一九一七年モースによって害虫くん蒸剤としての利用が発見された。わが国では大正八年（一九一九年）合成され大正一〇年に実用されはじめた。クロールピクリンは引火性なく、穀物の品質を劣化させないので、それまで使用されていた二硫化炭素は沸点が四五度の低さはとにかく、引火性は非常に大きいからである。しかし、欠点もある。沸点が一一・四度のように高い上に、蒸気密度が空気のおよそ五・七倍のように重く、倉庫内をくん蒸するとき、倉庫内の高所において蒸発させなければならぬこと、またクロールピクリンは金属を侵して錆を生じるから、倉庫内の金属の防錆から容器のビンの王冠の腐食など保管上の注意が必要である。水分の多い果実にはクロールピクリンが溶解して薬害をおこす。また、米麦種子が乾燥が不十分の場合に発芽力、色沢、味を害する。

クロールピクリンは前述の欠点があるため、臭化メチルにその地位をうばわれつつある。臭化メチルは沸点が、三・五六度であるから冬期の低温時でも凝縮することなく、有機溶剤には溶けるが、水には僅かに溶けるのみで

第 21 表 主な有機塩素剤の性質

名 称	融 点 (°C)	蒸 気 圧 (mmHg)	人 畜 毒 性(注)
PP-DDT	109~110	$1.5 \times 10^{-7}$ (20°C)	250
$\gamma$ -BHC	112~113	$9.4 \times 10^{-6}$ (20°C)	125
アルドリッ	104	$6 \times 10^{-6}$ (25°C)	♂49 ♀38
ディルドリッ	176~177	$1.8 \times 10^{-7}$ (25°C)	♂47 ♀43
エンドリッ	245 (分解)	$2 \times 10^{-7}$ (25°C)	12

(注) ネズミに対する急性経口毒性 LD<sub>50</sub>, mg/kg.

福永一夫, 佐藤六郎: 農薬化学, 73 (昭和 35 年) (日刊工業新聞社)

あるから、水分の多い果実においても薬品が溶けないから薬害が少ない。腐食性も引火性もない。わが国では昭和二三年試験が行なわれ、昭和二六年に国産され、現在は大量に使用されるようになった。

## 二 有機塩素系殺虫剤

有機塩素系の殺虫剤の歴史はまだ新しい。スイスのパウルミューラーは有機塩素系の殺虫剤を系統的に研究し、一九三八年 DDT を発見した。DDT は殺虫力強く、大量生産が容易で、使用範囲が広い。このことから、塩素系他の殺虫剤の研究が盛んになり、一九四三年イギリスのスレードは BHC の殺虫力を見出し、一九四五年にはアメリカのハイマンがドリッ剤を発見した。これらは一般に大量生産が容易であって、価格が比較的やすく、殺虫力が強い割合に人畜に対する毒性が少ない。また化学的に比較的安定な化合物で、残効性が大きく、他の薬剤と混用できる。代表的な有機塩素系殺虫剤の性質は第21表に示した。LD は medium lethal dose のことで、平均致死量のことである。

各薬剤の殺虫力は対象とする昆虫の種類によって異なるが、平均した強さは、エンドリッとディルドリッとは強さ等しく最大で、その次がアルドリッ、ヘブタクロル、BHC が互に等しくつづき、後、順にクロルデン、トキサフェン、DDT になっている。薬害は BHC が最も大きく、つぎが DDT、ドリッ剤の

順になっている。

DDTは、学名が、2,2-bis-(p-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane (P, P'-DDT) は一八七四年ツアイドラーによって合成され、一九三八年にその殺虫性がスイスのミューラーによって発見された。有機合成殺虫剤として最初のものである。しかし、害虫のなかに抵抗性の品種が出現し、他方に効力のすぐれたBHCやドリソリン剤が出現したが、価格がやすく残効性が大きく、人畜に対する毒性が少ないので、今日もなお多量に使用される。

BHCはベンゼンヘキサクロライド ( $C_6H_6Cl_6$ ) の略称であり、学名は 1, 2, 3, 4, 5, 6 hexachlorocyclohexane である。合成されたのは一八二五年のごとく古るいのであるが、異性体が四種あることは一九二二年リンデンによって確認され、殺虫力は、一九四二年イギリスのスレードによって発見され、その殺虫力は、異性体によることを確めた。フランスのデュピルも一九四二年に同じことを発見した。わが国には、昭和二年DDTについて導入され、昭和二四年から実用された。安価であり、殺虫力が強いので、現在わが国で最も多量に使用されている農薬の一つである。

ドリソリンは、アルドリソリン、エンドリン、ディルドリン、イソドリソリンの四者の総称である。ハイマンらによって一九四五年以来開発された。DDTやBHCに比較していずれも殺虫力、残効性においてすぐれており、薬害も少ないが、人畜毒性がやや高く、魚類に対し強い毒性があるので使用場所が制限される欠点がある。

これらの塩素系殺虫剤は今後なお使用量は増すことが予想される。その需要量がかなり多いことは、第2表を見れば明瞭である。

### 三 塩素系除草剤

塩素工業製品の変遷

除草剤には、植物の種類に関係なく枯死させる非選択性除草剤とある特殊の雑草だけに作用する選択性除草剤とがある。非選択性のもは多く無機化合物で古るくから用いられたが、有機物の除草剤は一九四四年に2・4 Dの殺草作用が発見されてから研究が盛んになった。

非選択性除草剤には、亜硝酸ナトリウム、シアン酸塩、スルファミン酸アンモニウムなど塩素を含まないものもあるが、塩素化合物が多い。塩素酸ナトリウム、PCPは広く使用されている非選択性除草剤である。

PCP(ペンタクロルフェノール)は農作物の殺菌剤としても非選択性除草剤としても多量に使用され、わが国では製品の八六%が除草用に用いられる。PCP製造用の塩素量は第1表に示したようになり多い量である。2・4 D(2・4ジクロルフェノキシ酢酸)は一九四二年チンメルマンによって植物ホルモン作用が発見され、つづいて同年高い濃度では除草剤の作用をすることが発見された。広葉植物に対し、選択的に殺草作用をなし、水田、麦畑、芝生、果樹園などの除草に用いる。また蜜柑の落花防止などの植物ホルモン剤にも用いる。その他殺草剤にはMCP、2・4・5 T、2・4・DB、TCA、PPAなど塩素系のものがある。

農業に消費される塩素は将来も増加することが期待される。塩素はその原料が安価で豊富であるし、種々の化合物をつくることのできるからである、水銀やヒ素はその化合力からそう多くの化合物が考えられないし、原料としても制限を価格や量から受けるからである。

### 一 一 プラスチックス・合成繊維

プラスチックス・合成繊維にも塩素が種々の方法で大量に使用され、消費される。塩化ビニルや塩化ビニリデ

ンのように直接塩素を分子中に含むもの、ポリエステル樹脂のように、原料である多価アルコールをつくるのに塩素を使用するエチレングリコールなど間接に必要とするもの、ポリスチレン樹脂のように、つくるとき塩化アルミニウムを触媒とし、これまた間接であるが塩素を必要とするものなど塩素を各方面に使用する。以下、これらに関して少しく述べて見る。

### 一 塩化ビニル・塩化ビニリデン

塩化ビニルは一八三五年レノールが発見したが、工業的製法と加工が研究されたのは、一九二〇年代後半以後のことで、ドイツのIG、アメリカのUCC、グッドリッチ、イギリスのICIによってである。パイロットプラントによる生産が行なわれたのは一九三〇年代になってからである。わが国では昭和一六・七年頃から中間試験が行なわれ、戦後急に工業され、昭和二五年には二〇社、年産一五〇〇トンであったが、一年ごとに2倍の成長率を示し、昭和三二年には年産一〇万トンを越え、世界有数の塩化ビニル生産国になった。

塩化ビニリデンは一八三八年にはすでに報告があるが、工業化されるようになったのは、一九三二年ダウケミカル社が研究を開始してからである。塩化ビニリデンのみの重合体は耐化学薬品性、軟化点はよいのであるが、加工温度が高く、熱安定性が悪いので、実用性プラスチックとしての実用性はない。

塩化ビニル系繊維には塩化ビニル単独または適当な共重合物質と重合させたものがある。単独重合させたものは一九三一年ドイツIG社が塩化ビニル樹脂からPCUを製造したのが始めであるがその後生産はされない。一九三六年アメリカのカーバイドアンドカーボン社は塩化ビニルと酢酸ビニルとから合成繊維を製造しビニヨンの商品名を付したが、これも発展させることはできなかった。その後単独重合体の繊維も発達した。わが国では昭

第 22 表 わが国の合成樹脂の成長率

品 目	1959年 生産量 (千トン)	年 平 均 成 長 率	
		1959/1958 %	1959/1955 %
塩化ビニル樹脂	180	98	54
尿素樹脂	107	31	28
フェノール樹脂	30	61	28
ポリエチレン樹脂	21	102	—
ポリスチレン樹脂	14	36	—
アルキド樹脂	13	33	24
ポリエステル樹脂	9	89	153
メラミン樹脂	9	27	37

原田珍重：プラスチック，170（1961年）（有斐閣）

おいて優位である。

わが国で塩化ビニルが多量に生産されるのは、塩化ビニルが電線の被覆、フィルム、建築材料、自動車材料、配管材料、日用雑貨など広い用途があることはもちろんであるが、わが国は良質の石灰石を産出し、原料カーバ

和一五年日本窒素により生産を開始し第二次大戦によって中止されたが、昭和二九年東洋化学はエンピロンを、昭和三十一年帝国人絹はテピロンの生産を開始した。いずれもポリ塩化ビニル繊維である。しかし、第24表に示すように、ポリ塩化ビニル繊維の生産量は少なく、塩化ビニルはほとんど全部合成樹脂に消費している。

ポリ塩化ビニリデン繊維は塩化ビニリデンを主成分とし、これに少量の塩化ビニルを共重合させたもので、塩化ビニルの軟化点や耐熱性の欠点を改善している。一九三七年アメリカのダウケミカル社が製造に成功し、一九四〇年サランの商標で工業化が企てられ、特異な繊維として市場に確固たる地位を保っている。

今これらの合成樹脂や繊維のわが国における生産量を見ると第22表・第24表のようになる。

またわが国およびアメリカにおける塩化ビニル樹脂の価格と生産量を見ると第23表のようにわが国の塩化ビニル工業は国際競争力に

第 23 表 わが国およびアメリカにおける塩化ビニル樹脂の価格と生産量

昭和年度	項目	日 本		ア メ リ カ	
		価格(¥1 kg)	生産量(トン)	価格(¥1 kg)	生産量(トン)
30		184	32,370	277	236,000
32		169	108,538	238	288,000
33		127	91,609	186	294,000
34		121	179,663	—	376,000

原田珍重：プラスチック，179（1961）（有斐閣）

イドが良質のものが豊富に生産されるからである。しかし、カーバイドの製造には多量の電力を要するので、得られるアセチレンも生産費が高くなるので、最近では石油化学によって生産する傾向にある。軽油・灯油の接触熱分解を施す際生成するエチレンを塩素化して二塩化エタンにし、これを脱塩酸して塩化ビニルをつくる。この際生じる塩化水素はアセチレンと化合させて塩化ビニルをつくる。アセチレンも石油化学でつくることが出来る。従来のカーバイド法に比較して合理的な点が多い。たとえば、カーバイドは石灰石とコークスからつくるため、不純物が多く、したがってアセチレンにも不純物が多く、その上カーバイド製造に多量の電力を要する。

塩化ビニルはわが国で最も多量に塩素を消費する化合物で、最近ではわが国で電解ソーダ工業の一つの大きな支柱ともなっている。

なおポリ塩化ビニル繊維およびポリ塩化ビニレン繊維の生産量を見ると第24表のようになる。

以上のように、合成樹脂においては極めて多量に、合成繊維においてもビニレン系統の繊維は独自の性質のためかなりの生産量が維持できることが予想される。

## 二 塩化プロピレン

第 24 表 わが国合成繊維系統別生産量

(t)

品 目	昭和年度		25	30	33	34	35	36
	ナイロン		99	8,078	23,148	31,045	40,301	49,549
アクリルニトリル系繊維		—	—	2,754	12,481	22,023	23,033	
ポリエステル繊維		—	—	3,012	13,918	22,427	37,328	
ビニロン		351	6,157	12,853	16,567	22,587	30,004	
塩化ビニリデン		—	1,524	2,614	2,913	3,225	3,101	
塩化ビニル繊維		—	—	1,993	3,515	6,484	7,343	
ポリエチレン系繊維		—	—	—	333	1,183	2,728	
計		450	15,759	46,374	80,772	118,229	153,119	

化繊協会：「化繊月報」。

プロピレンを塩素化してつくる。プロピレンと塩素とから塩化アクリルを経て、エピクロルヒドリンをつくりこれからエポキシ樹脂をつくることができる。また溶剤（ジクロロプロパン）、農薬（DD）がある。エピクロルヒドリンからは合成グリセリンをつくることもできる。

### 三 その他の合成樹脂および可塑剤

(一) ポリスチレン樹脂 ポリスチレン樹脂の原料のエチルベンゼンはベンゼンにエチレンと塩化エチルを塩化アルミニウムを触媒として化合させる。

(二) ポリエステル樹脂 ポリエステル樹脂は多塩基性酸と多価アルコールからつくるが多価アルコールにエチレングリコールを用いる。エチレングリコールは塩素化合物であるエチレンクロロヒドリンを使用する。

(三) エポキシ樹脂 ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの重合によってつくる。エピクロルヒドリンは前述のように塩素化合物である。

(四) アルキッド樹脂 フタル酸樹脂は無水フタル酸とエチレングリコールからつくる。ジアリルフタレート樹脂は無水フタル酸と塩化

アリルとからつくる。

(五) ポリカーボネート樹脂 塩素化合物であるホスゲンとビスフェノールAとの重合によってつくる。

(六) ポリウレタンフォーム これはポリプロピレングリコールとトリレンジイソシアネートとの重合によってつくる。ポリプロピレンをつくる原料には酸化プロピレンを使用するが、酸化プロピレンをつくるには塩素化合物であるクロロヒドリンを使用する。またトリレンジイソシアネートをつくるとき塩素化合物であるホスゲンを使用する。

(七) ケイ素樹脂 原料のアルキルクロロシランは塩化メチル、塩化エチルなどをケイ素と銅との合金に作用して製造する。

(八) フッ素樹脂 原料の四フッ化エチレンはクロロホルムから二フッ化塩化メタンをつくり、これを脱塩酸してつくる。三フッ化エチレンも同様の方法でつくることができる。

(九) クロロブレンゴム アセチレンを重合させ、モノビニルアセチレンをつくり、これに塩化水素を作用させてつくる。

(一〇) トリクレシルフォスフェート(TCP) 塩化ビニル樹脂はじめ種々の合成樹脂その他の可塑剤として広く使用されるが、塩化アルミニウムを触媒として使用する。

## 一二 ソーダ工業と塩素

塩素とソーダ工業との関係は一七九一年ルブラン法が発行されたときからであり、古るいことである。その後

一八六〇年にアンモニアソーダ法が発見されると、塩酸を副生することなくソーダ灰が生産され、水酸化ナトリウムはソーダ灰に消石灰を加えてつくるので、塩酸あるいは塩酸からつくる塩素は生産しない。しかし、その後一八八五年電解法が行なわれるようになると、水酸化ナトリウムとともに水素と塩素が副生される。

わが国では明治一四年、ルブラン法によってソーダ灰とサラシ粉をつくった。その後アンモニアソーダ法は大正五年に旭硝子によって実施されたが、電解法は、これより先大正四年に保土ヶ谷曹達（現在の保土ヶ谷化学）が水平隔膜法によって水酸化ナトリウムを作った。したがって、塩素の関連工業もおこり、保土ヶ谷曹達が大正四年に、大阪曹達が大正五年に、旭電化、日産化学が大正六年にサラシ粉を、保土ヶ谷曹達が大正六年に液体塩素を、旭電化が大正一一年に合成塩酸を初めて生産した。しかし、当時は塩素の需要はサラシ粉が主であり、その消費量は少ないので、塩素の消費量が電解法の隘路であった。そのため、水酸化ナトリウムの生産は、アンモニアソーダ法が主体であった。しかし、近年は塩素の需要量が増し、その生産は電解法でなければできないので、電解法はソーダを作ることは副になり、塩素をつくるのが主体である様相になった。水酸化ナトリウムがその大口消費である化繊の生産がそう延びなくなつたからでもある。したがって、ソーダ灰の大口消費であつたか性化法による水酸化ナトリウムの製造も圧迫を受けるに至り、電解法のアンモニア法に対する比率は大きくなるばかりである。これらの様相は第25表に示されるとおりである。

電解法では水酸化ナトリウムと塩素と同時に生産されるから、両者の生産と需要とが均衡することが必要である。水酸化ナトリウムの需要が多くて、塩素の需要が少ければ、アンモニア法による生産量が増し、逆に水酸化ナトリウムの需要に対して、塩素の需要が多ければ電解法が増していることが如実に示される。すなわち、最近

第 25 表 水酸化ナトリウム製造における電解法・

アンモニア法の比率

100%換算 単位(千トン)

昭和年度		25	27	30	32	33	34	35	36
方法									
アンモニア法		75.6	116.3	228.2	270.9	204.2	212.4	202.2	157.0
電解法	隔膜法	}	66.1	108.2	131.6	117.7	139.5	155.4	149.5
	水銀法		85.8	165.4	274.6	270.7	368.4	485.5	615.8
	計		119.2	152.0	273.6	406.2	388.4	507.9	640.9
計		194.8	268.3	501.8	677.1	592.4	720.3	843.1	922.3
電解法・アンモニア法		1.58	1.31	1.20	1.50	1.90	2.39	3.17	4.88

ソーダと塩素：13, 232 (1962).

は塩素の需要量が多いのである。

水酸化ナトリウムの需要が少く、一方塩素の生産が要求されて電解法を多くすれば、水酸化ナトリウムが生産過剰になる。そこで水酸化ナトリウムに二酸化炭素を送通してソーダ灰にすることでである。この方法は普通の場合には経済的には成立しない。水酸化ナトリウムが極端に過剰になって、ソーダ灰の価格よりやすいという特殊の場合である。アメリカ西海岸で、アンモニアソーダ法の工場がなく、天然ソーダの生産量も少かったときの話で、普通には成立しない。

### 一三 電解法以外の方法による塩素

#### および塩酸の製造

水酸化ナトリウムが生産過剰であるとすれば、水酸化ナトリウムを生産しない塩素の生産を考える必要がある。

副生塩酸のことは塩酸の項目のところで述べたように、有機塩素化合物の製造のとき、副生する塩酸である。この量は有機塩素化合物の生産高に応じて増加する。副生塩酸の多いことは第1図に見られるように、アメリカでは非常に多く、またわが国でも次第に多く

なっているが、それでもまだ不足する場合は昔に立帰って、塩化水素を食塩と濃硫酸とからつくることが考えられる。

水酸化ナトリウムが生産過多になるのであるから、水酸化ナトリウムを生産しないで塩素ガスをつくる方法が再び研究の対象となる。その方法にも種々の方法がある。

### 一 化学的方法

ウェルドン法は古く工業的方法として採用された方法で、塩酸と二酸化マンガンからつくる方法であるが、計算通りに反応しても塩酸の五〇%が塩素になるにすぎない。実際の歩留りは三三%位である。その上二酸化マンガンのような物質を使用する点でも今後広く使用する方法ではない。

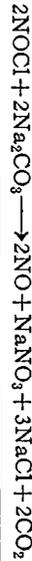
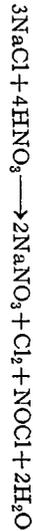
デーコン法の旧来の方法は塩化銅を触媒として、塩化水素ガスを空気と共に送通し、空气中の酸素で酸化して塩素を製造する方法である。この反応は空気で酸化する点はいいのであるが、高温度に行うことと腐食の欠点があった。庄司著日本の曹達工業、二四九ページの記載によると、一九五二年完成した改良法では、塩化物の溶融混合物（例えば塩化フッ素七〇%と塩化カリウム三〇%）を触媒として塩酸を空気または酸素で酸化する方法であり、一九五七年に発表された第二の改良法では、ケイ酸塩と銅塩との触媒により、三〇〇—四五〇度で酸化する方法で、収率は八〇・七%に達する。

塩化ニトロシル法も、起源は前の二法と同様古く、一八四七年の発明でその反応は



この反応では、塩素を他の気体から分離して、純粋に取出すことが困難なので、上述の反応による方法は英国

において研究されたが、工業規模の方法では成功しなかった。一九三六年にアメリカのアライドケミカル社で工業化したものはつぎの反応による方法である。



この方法によると、塩素一トン生産すると、硝酸ナトリウム四トン副生する。硝酸ナトリウムは現在は硝酸の原料にはしないので、もっぱら肥料として使用するほか利用がない。硝酸ナトリウムは窒素分が約一六で、低く濃厚肥料を要求している現在には向かない。一九五三年同社の方法は生成する四二酸化窒素あるいは一酸化窒素から硝酸にしている。硝酸から硝酸アンモニウムをつくれれば濃厚肥料を得るからである。

ケミカルエンジニアリング（一九六一、五、一号）に記載されているフランスのL・インステチュート・フランセーズ・ペトラーレ社の方法は常温（八〇度以下）、常圧で硫硝酸で塩化水素を酸化すると塩化ニトロシルの生成を抑制し、塩素と二酸化窒素を分離して、九九・九％の塩素を得、一方二酸化窒素は液状で回収され、硝酸として再使用する。また硫酸も蒸発濃縮して再使用できる。庄司・寺田によると（前出）この方法によると建設費は塩素日産トン当り八三〇万円、塩素年産三・三万トンの場合のコストはトン当り九八〇〇円で、市価トン当り三・三万円（昭和三二年）に比較して非常に安い。電力費がトン当り三七一元でやすいのが長所である。

## 二 電 解 法

電解法には、塩酸を電解する方法と、無水の食塩を直接電解して金属ナトリウムを製造するときに副生させる方法とがある。後者は、金属ナトリウムの需要が局限されているために大量生産は望めない。

前者は庄司・寺田の著書(前出)によると電解法であるだけに電力を多量に必用する。生産費一トン当り三五・五ドル(一万二九〇〇円)するが、電力を六八四〇円のごとく、多額を要するのが欠点である。しかし、副生素ガスの生産費を控除すればそれだけコストは下がる。

### 三 その他の方法

食塩に濃硫酸を加えて硫酸ナトリウムをつくるときの副生の塩酸、塩化カリウムに濃硫酸を加えて硫酸カリウムをつくるときの副生の塩酸も利用する。塩化カリウムを電解して水酸化カリウムを生産するときの副生塩素も利用する。

## 一四 塩安肥料と塩素

### 一 塩素と作物

肥料のうち、塩素を含むものは塩化カリと塩安である。以前は塩素は植物に有害と考えられ、塩化カリウムは硫酸カリウムに換えて使用したこともあった。塩素はその後海水の浸透のように多量でなければ作物に害がないことがわかり現在は塩化カリウムと硫酸カリウムの両方が肥料として市販されているが、塩化カリウムの塩素を利用する点からいえば、硫酸カリウムにした方がよい。また、塩素は植物の生長に微量は必要であることがわかった。例えば肥料工業研究会「肥料」(一九五九年、一号)によると、トマトでは乾物に対し二五〇ppm以下に

なると塩素欠乏症が生じる。米国の例によると作物は一般に四〇〇〇ポンドにつき一ポンドの塩素を必要とするから、大きな作物は一エーカー当り五ポンド以上必要であるとの記載もある。しかし、他の研究によれば、雨は海水より食塩をもたらし、その塩素量は一エーカー当り六八四ポンドであるといわれる。すなわち塩素はある量は必要であるが、その量は雨から補給することができるのである。それならば、なぜ塩安肥料が台頭したのであろうか。

## 二 塩安肥料

塩安はソーダ工業ことにアンモニアソーダ法における原料塩の完全利用のために出現したのである。アンモニアと二酸化炭素と食塩を反応させて粗重曹を生成沈殿させる従来のアンモニアソーダ法では、重曹生成の化学反応は可逆反応である。すなわち、反応は



反応が理論的に行なわれた場合でも、七三％である。実際はさらに低く約七〇％で、約三〇％は未反応のまま残る。粗重曹を分離した母液には、塩化アンモニウム一八・〇—一九・〇％、アンモニア一・九—二・二％、塩六・六—七・二％、二酸化炭素四・七—四・八％ある。この溶液に石灰乳を加えてアンモニアを回収して利用する。そのとき、塩化アンモニウムに相当する量、すなわち、反応した塩化ナトリウムに相当する塩化カルシウムができる。この溶液は塩化カルシウムを回収して、商品にすることもあるが、ほとんど全部棄てていた。三〇％の原料塩と、七〇％反応した食塩も、ナトリウム分はソーダ灰にすることができるが、塩素は全部棄てていたのである。この棄却した塩素量を計算して見る。昭和二四年度の原料塩の輸入量一五七万五千トン、当時のソーダ

第 26 表 粗重曹 1 トン当り原単位

原材料	方 法	ソルベ-法	塩 安 ソ - ダ 法	
			(a)	(b)
原 料 塩	kg	1,480	1,170	1,170
海 水 塩	kg	105	0	0
石 灰 石	kg	1,400	1,300	—
コ - ク ス	kg	120	110	—
蒸 気	kg	1,800		
電 力	kwh	155	330~350	330~350
アンモニア	kg	3	330~350	330~350

注：a はア法と併設し、炭酸ガス給源を石灰石に求めた場合。

b はアンモニア合成工場を併設し、炭酸ガスをアンモニア工場に求めた場合。

ソルベ-法原単位はソーダ工業ポケットブックによる。

高倉勇：「ソーダと塩素」13, 190 (1962)

用塩売渡し価格が三、〇〇〇円とすれば、その価格は四七億二五〇〇円であり、その三〇%すなわち一四億二〇〇〇万と七〇%の原料塩七〇%のうち塩素分、すなわち、二〇億七〇〇万、合計三四億三〇〇〇万円は捨てることになる。四七億二五〇〇万円から考えれば、利用したのは一三億円で、大部分は利用せずに捨てたのであるから経済的に見て大きな損失である。この損失を解決したのが塩安併産法である。

塩安併産法では、粗重曹を濾別した母液にアンモニアを飽和し、これに固体の食塩を加えると塩化アンモニウムの結晶が析出する。これは、塩化アンモニウムが肥料として優れた品質を持ち、大量に需要があるようになったからである。他方、アンモニアおよび二酸化炭素の生産が大量に、安価に生産されるようになったからでもある。原料一トンから、ソーダ灰一トン、同時に塩化アンモニウム一トンを生じるので、価格もやすく、また塩安は肥料として商品になるのである、企業としても経剂的になる。これが塩安が市場性を持つようになった根拠である。

まず、主原料の原単位の比較を見よう。つぎにその価格を比較して見よう。

このような経済性のため、従来のアンモニアソーダ工業者は塩安併産法を開始した。すなわち、旭硝子は昭和

第 27 表 窒素肥料価格の比較

肥 料	硫 安	尿 素	石灰窒素	塩 安
	N 21% 35.75 kg	N 46% 16.88%	N 21% 22.5 kg	N 25% 30.0 kg
価 格 (円)	100.63	96.72	94.40	79.87
N 1kg 当り 価格	788	751	730	599
硫安との 価格比	100	94	94	79

二四年に、徳山曹達は昭和二四年に、宇部曹達は昭和二八年に、東洋曹達は昭和三四年とア法四社とも塩安併産法を採用した。その後益々発展したが、その推移は第28表に見られる。

表に見られるように、塩安ソーダ法は昭和三一年を境にして急激に増加し、昭和三六年には四六%に達し、近い将来はアンモニアソーダ法は全部塩安ソーダ法に転換することが予想される。このように、塩安が肥料としても確固たる地位をつくり、従来の方法では捨てていた塩素を商品に利用したことは優れた技術であり、企業ではあったがこれを塩素の資源と考えたとき、そこにまだ問題があることに気付く。

たしかに原料塩の塩素を商品化したことはよいことであるが、塩安の塩素の作用を考えて見ると、塩素はアンモニアガスを固定化している担体に過ぎないことである。塩安の肥効性はアンモニアであって塩素ではない。塩安では塩素はイオンの状態であり、塩素イオンが作物にある量は必要であることは前述したとおりであるが、その量は兩に含まれる塩分で十分であり、また塩安の塩素が多少必要であったにしても極く少量で十分である。塩安の塩素は施肥されたのち、水に溶けて流失してしまうのである。塩素は肥料そのものの働きではなく、塩安という商品を構成するだけの作用である。硫安の硫酸根の代りに塩素が入ったのである。

一方塩素は、需要が多く、その生産のために、副生塩酸の利用、塩化カリウムの塩

第 28 表 アンモニアソーダ法と塩安ソーダ法の生産推移

単位千トン

昭和 年度	全ソーダ灰 (A)	全ソーダ灰生産内容		C/A	塩安肥料	
		アンモニアソ ーダ法 (B)	塩安ソーダ 法 (C)		肥塩安	塩加リン 安
21	33.3	33.3	—	—	—	(肥塩安換) 0.460 t/t
22	48.7	48.7	—	—	—	—
23	145.0	145.0	—	—	—	—
24	209.0	209.0	—	—	—	—
25	276.3	275.4	0.9	0.3	0.9	—
26	471.6	464.9	6.8	1.4	6.8	—
27	369.3	345.7	23.5	6.4	23.5	—
28	514.3	485.5	28.8	5.6	28.8	—
29	607.8	557.5	50.3	8.3	50.3	—
30	651.7	595.3	56.4	8.6	56.4	—
31	762.6	693.1	69.5	9.1	69.5	—
32	775.6	645.2	130.5	16.8	130.5	—
33	672.6	540.0	132.7	19.7	132.7	—
34	752.3	615.6	136.6	18.2	136.6	—
35	803.8	562.5	241.3	30.0	235.1	6.2
36	808.6	432.7	376.0	46.5	365.9	10.0

備考：全灰数字＝ソーダ工業資料（100% 換）を 99.0% に換算した数字。

肥塩安安＝塩安協会資料による。

塩安ソーダ生産法＝ソーダ灰（99.0% 換）は肥塩安と同量の生産であると仮定した。

アンモニア法生産＝(A)－(C)

高倉勇：ソーダと塩素，13，187（1962）

素の利用と、その対応策が講じられておるとき、塩安の塩素が結局は水に溶けて流出することは資源的にいって大きな損失と筆者は主張するのである。この塩素を如何に利用するかは将来の大きな課題にしなければならぬ。例えば原料塩のナトリウムは如何にしてソーダにするか。そして塩素はいかに遊離させて利用するかである。興味ある問題であるが、これは将来の研究に譲ることにする。