

天然鹹水よりヨード製造の研究

藤 代 光 雄

日本においては、ヨードの唯一の工業的資源である天然鹹水を利用したヨードの製造法と、世界の各法について比較検討した。現在わが国で最も広く行なわれている活性炭法によるヨードの製造についての合理化を目標に、硫酸消費、酸化析出、活性炭のヨード吸着ならびに脱着等について各工程を解析し、その基礎的研究の概要を述べ、これによってヨード製造についての一資料を提供する。

1. 序 説

ヨードは周期律上、金より下位、銀より上位にあり原子量は 126.91 の重い元素である。ハロゲン属中、唯一の固体元素であり、正負両方 1, 3, 4, 5, 7, の原子価を有している。人類および動植物の生存に必須の元素で、動物では甲状腺ホルモンの構成元素としてこれが欠乏すると骨軟化症、甲状腺障害等を起こして生存上危険にさらされる。それゆえに米国およびヨーロッパ大陸ではこれをヨウ化物として食卓塩に加えることが法令で定められていて、ヨード不足の環境から国民の健康を守っている。また家畜の飼料への混入も広く行なわれている。ヨードは生物の生存に不可欠なばかりでなく、医薬用・工業用にも広い用途をもっている。消毒剤としてのヨードチンキ、防腐剤としてのヨードフォルム、X線造影剤としてのヨード化油、殺菌剤、甲状腺肥大症、動脈硬化、慢性中毒の排泄促進などの治療剤、睡眠剤、精神安定剤、乾燥血漿の代用品などの用途がある。

一般無機、有機の工業薬品としての用途は言うまでもなく、エリスロシン、ローズベンガル等の染料の製造、感光色素としてのシアニン類色素の合成、写真感光材料としてのヨウ化銀、合成化学用としてのヨウ化メチル、ヨウ化エチルおよびヨウ化ニッケルは有機化学の CO 付加触媒となるほか、有機合成化学反応の触媒としても多種類用いられる。その外に分析試薬、ヨウ素価測定用および一酸化炭素の定量用として無水ヨウ素酸等がある。特に最近ではスモッグ消滅剤として脚光をあびている。また放射能物質の人体からの解毒剤（たとえば CsI として排出）として使用されている。

このような従来の用途に対し、ヨードのおもな生産国はチリー、日本、アメリカ、ソ連であり、たとえば 1958 年の生産量はチリー 1370 t、日本 710 t、アメリカ 701 t、ソ連 400 t (推定) で合計して年に約 3181 t 程度である。

この量は他の薬剤からみれば決して多い方ではないが、特に近年高純度の特殊金属、チタン、ジルコニウム、シリコン、ゲルマニウム等の製錬ならびにエピタキシャルによるダイオードの製造や塩化ビニールの安定剤、植物ホルモン剤、洗滌消毒剤などとしての用途はヨードの需要量を格段と増大させる傾向にある。

このようにして有用、ある場合には必須の元素であるヨードは自然界にも、かなりめぐまれた賦存状態にあり、地球上、広く分布し、その総量は $10^4 \sim 10^5 t$ と推定され、このうち海水中に約 6 億 t が存在すると言われている¹⁾。

元素に貴卑はつけ難いがヨードは合成によってできない重要元素であり、資源保有国こそ生産国である。わが国のヨード資源は国内至る所に分布し、特に千葉県下の天然ガスに付随して湧出する地下鹹水は、石油を含有しない水質のよいものでヨード含有量は 80~120 mg/l であり埋蔵面積は 280 km²、推定埋蔵量は 4830,000 t で数百年の採取が可能と言われている²⁾。このような状態のヨード工業の製造法を確立し、入手を容易にせしめることは人類の生存および文化に寄与する結果となることは疑いのないことである。

2. ヨード工業の概説と研究の概要

ここでは主として活性炭によるヨードの製造法についての基礎的研究についてのべる。一般に資源的状态および経済的状况により製法が異なることは当然であるが、この活性炭ヨード製造法が他の製造法に対してどのような立場にあるか、また、なぜこの方法について研究を行なったかをのべる。そのために世界および日本におけるヨード工業の概況つまりどのように生産されたか、また生産されつつあるか、その特徴を以下に示す。

ヨード製造法の概要

1811 年 Bernard Courtois は海草灰の中にヨードを発見し 1814 年 Tisser によりフランスの Cherbourg および Brest に工場が建てられた。この頃は海草が原料でこの製造法³⁾は大別して、灰化法、乾溜法、醗酵法および浸出法の 4 種である。通常行なわれた灰化法は海草を乾燥してから焼いて海草灰(ケルプ)を作り、この灰より抽出し、ヨード分を酸化分離した。この方法は初期のヨード製造法としては止むを得なかったが、いずれにしても大量の海草を扱わねばならず、抽出分離の能率はよくなかった。日本でも 1930 年頃より 1951 年頃まで行なわれたが、いずれも廃止されるに至った。

1868 年、南米のチリーで硝石製造の廃液よりヨードの回収が行なわれ、工業的生産法が登場するにおよび、チリーヨードは一躍世界市場を制するに至った。チリー

のヨード製造⁴⁾は原料的に日本およびその他の国で真似のできない特異な点がある。海草およびあとに述べるヨード鹹水はヨードがヨウ化物となって存在しているのに、チリーの場合はヨウ素酸塩の形で存在しているしたがってこれからのヨードをとるためには原料を溶解し還元剤を用いばよい。還元剤としては亜硫酸液、亜硫酸ガスおよびチオ硫酸塩等が用いられる。これらの諸法はつぎの如くである。亜硫酸法 原鉱を湯水で抽出し冷却して硝酸ナトリウムを析出させる。この操作を反覆して母液中のヨード含有量を 6~12 g/l とし、この溶液に酸性亜硫酸ナトリウム溶液を作用させると $2\text{NaIO}_3 + 5\text{NaHSO}_3 = 3\text{NaHSO}_4 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ の反応によりヨードが析出する。これを滷過水洗し圧搾機で脱水する。このヨードは純度が 70~80% であるのでこれを昇華し 99% のものをうる。

ヨード遊離用の酸性亜硫酸ソーダ溶液は硝石を石炭とともに焙焼して粗製ソーダ灰を作る。これに亜硫酸ガスを通じて作る。 $4\text{NaNO}_3 + \text{C} = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{N}_2 + 3\text{CO}_2$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHSO}_3 + \text{CO}_2$ 亜硫酸ガス法はグローバ塔式の吸収塔を使用して母液に向流式に亜硫酸ガスを作用させてヨードを得る。 $2\text{NaIO}_3 + 5\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2$ チオ硫酸法はチオ硫酸ソーダの還元作用を用いるもので反応式はつぎの如くである。 $5\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 8\text{NaIO}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 5\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 12\text{NaOH} + \text{I}_2$ 。

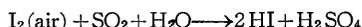
チリーヨード製造の反応は上述の如くであり、ヨード工業上見逃し得ないのであるが、原料的に異なるため問題にすることはできない。

一方、ほとんどの国が行なっている地下鹹水からのヨードの製造法は、1911 年ジャワで建設され、1928 年米国、カルフォルニヤ、1929 年、ロングビーチで活性炭法による製造を行なった。その後活性炭法はわが国でも採用された。この方法はわが国のヨード工業の状況を考察し、今後落ちつくべき方法となるものとの推定のもとに、本研究はすすめられたものである。

活性炭法は吸着法の一つに属し、通常鹹水は砂濾したのち酸性下で酸化剤を加えてヨードを遊離させる。この遊離ヨードに対し 7~8 倍の活性炭を用いてヨードを吸着させ、吸着終了後の活性炭をアルカリとともに煮沸して吸着ヨードを抽出する。この抽出液はヨードについて 2~4% であるので、これを再び酸化剤で酸化してヨードを析出させて製造する。

ヨード吸着活性炭をアルカリで抽出する時の反応式は $3\text{I}_2 + 6\text{NaOH} = 5\text{NaI} + \text{NaIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ であり、中性または酸性硫酸ナトリウムを用いた場合は $\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HI} + \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{I}_2 + \text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HI} + \text{NaHSO}_4$ であり、酸性亜硫酸ナトリウムは苛性ソーダより高価である

が、活性炭をいためない点は有利である。追出し法⁵⁾ 1932 年米国の Dow. Chem. Co. が初めて行なった方法であり、1939 年にはカルフォルニヤの Venice で年間 15,000,000 ポンドの鹹水を処理した。この方法は鹹水に 30 P. P. M の塩化第二鉄を加えて油および夾(きょう)離物を沈降させるつぎに硫酸を加えて pH を 3 位に調節し塩素ガスを通じてヨードを遊離させる。このヨード鹹水に空気を吹き込み遊離ヨードのみを空気に奪取し、このヨード空気を亜硫酸ガスと水の吸収液に吸収させる。



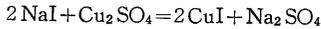
ヨードは還元されてヨウ化水素となるこれを塩素で酸化してヨードを遊離沈殿させる。



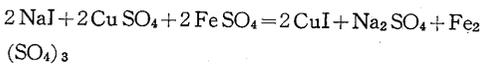
このようにして得られた粗ヨードは濃硫酸中で 120~160°C で溶融したのち室温まで冷却し純度のよいものとする。この方法は空気追出しによってヨードを濃縮捕集することが特徴であり、鹹水の温度が高いほど効果的であることは言うまでもなく、温度が低いといわずらに空気量が多くなり工率の低下をきたすが、大量の鹹水を処理するには便利な方法である。わが国のように鹹水温度が平均 23°C 内外のものについては不利とされている。

一方、イタリアでは 1927 年サルソマッジオール(Salsomagior)で石油法⁶⁾が行なわれた。この方法はソ連でも行なわれている方法であり、鹹水を酸性下で、亜硝酸ナトリウムか塩素で酸化しヨードを遊離させる。このヨード遊離の鹹水に対し、その容量の 10% の石油を用い加圧下で乳化器で処理しヨードの 90% を石油中に捕集し、これをアルカリで処理して溶剤と分離し、ヨードについて 2~4% 濃度にしてから酸化剤で処理してヨードを得る。殿粉法⁷⁾ この方法は殿粉を用いて鹹水よりヨードを捕集する方法で、1924 年ソ連において初めて行なわれ、わが国では 1925 年天然ガス化学工業株式会社で製造を行なったことがある。遊離ヨードは殿粉とヨード殿粉を形成し紫色を呈する。この反応はしばしば分析に用いられ $2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}^8$ のヨードを確認することができる鋭敏な反応で、これを利用してヨードを捕集するもので活性炭を用いてヨードを吸着させる場合は、ヨード以外のものまでも吸着されるが、殿粉を用いればヨード以外のものとは比較的变化を示さないので、この点鹹水のような希薄溶液については有利な方法であるが、ヨード量に対して殿粉の添加量が 120~150 倍を要するので、工業的に製造する場合は操作および薬品を多量に要し、また殿粉の回収および再生に相当の手数がかかること、その他貯蔵、管理(梅雨期などは腐敗する)の問題があり、現在わが国では操業が中止されている。沈殿法 本法は鹹水中のヨウ化物に直接銅塩および

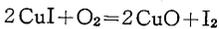
銀塩を加えて難溶性のヨウ化物を沈殿させる。この沈殿を分離後焼いてヨードを回収し、沈殿生成のために加えた金属は回収して再使用するもので銅法および銀法の2法があるが、高価な金属の回収が完全に行なわれるところに工業の成否がかかっている。銅法はジャワの銅法と、わが国の相生工業株式会社の銅法の二つがありジャワ銅法は鹹水を亜硫酸ガスの還元下で硫酸第1銅と作用させてヨウ化銅を生成せしめるもので、反応式はつぎの如くである。



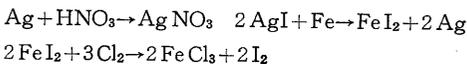
わが国の銅法は亜硫酸ガスの還元下でヨウ化銅を生成するのではなく、硫酸第1鉄を還元剤として用いるもので反応式は



である。生成したヨウ化銅の沈殿は乾式加熱によりヨードを蒸発凝縮させる。



添加する銅塩および銀塩の量は上記化学方程式で表わされるものでは沈殿が生成せず銅塩は2当量、鉄塩は5当量を加えている。また逆反応を防止する意味からも銅塩より鉄塩を多量に加えることが有利とされている。銀法⁽⁹⁾は1931年米国で行なわれた方法で鹹水に理論量の硝酸銀1~2%溶液を加えて十分攪拌し静置したのちヨウ化銀の沈殿を作る。この時十分攪拌すれば塩化銀および臭化銀の生成をおさえることができる。生成したヨウ化銀は亜鉛または鉄粉と反応させてヨウ化鉄およびヨウ化亜鉛とし一方銀は回収する。ヨウ化鉄、ヨウ化亜鉛はこれを酸化剤で酸化してヨードを析出させる。



なお精製は、粗ヨードを濃硫酸中で加熱したのち、徐冷して室温に戻しヨードを昌出させる **girvin 法** を用いる。銅法および銀法はいずれも金属を使用するので、反応を完全に行なわしめることと、能率よく金属を回収することがヨード価格に関係している。その他、イオン交換樹脂法^(10,11) もあるが現在企業化されていない。

以上がヨードの製造法の概要であり製法としては多種類にまたがっていると言ってもよい。この中でなにか最も有利な方法であるかを求めなければならない。前にも述べたように原料が異なればその製造法が異なることは当然であるが、原料が与えられれば使用する資材とエネルギーと時間を最小限度におさえた製造が最後に残る方法となろう、この場合、もう少し別な観点からヨードの捕集を考えてみると、ここで必ず二つの工程をへていることに気がつく。それは酸化工程と濃縮工程である。この工程はどちらが先でもよく、濃縮が先で酸化析出が後でもよい。しかしこの両者は必ず必要であり、それぞれ

の工程をいかに合理的に遂行するかは製造の合理化が要約されることになる。

この二つの工程からいままで述べた各方法を見ると、それらの方法の特質が明らかとなるが、逐一議論している必要もないであろう。わが国で今後問題とされる方法は銅法、活性炭法、追出し法であろう。活性炭法、追出し法は酸化析出では同列である。これに対して濃縮工程で銅法、活性炭法が同列に考えられ追出し法と対抗するであろう。銅法は銅を用いてヨードを捕集し活性炭法は活性炭を捕集剤とする点では似通っているけれども、捕集剤はどうしても失われることはまぬがれない。その回収法、再生法もしごく問題となり簡単に優劣はきめ難いが高価な銅を用いることはさけるべきであると考えられる。

銅法、活性炭法は少なくとも単に捕集剤についてだけと比べるならば、後者がけつきよく有利となるのではないかと予想されるのである。捕集剤が安価であり、さらに取扱いが便利であるという点では活性炭法が必ずしも現在有利な点ばかりとは言えない。大量の硫酸を必要とし、吸着したヨードの脱着法もまわりくどい方法をとっている。現在苛性ソーダで加熱し脱着していることは活性炭のヨード吸着能をいちじるしく低下させている。

さらに炭質によってヨード吸着能が大きく変動する。このように吸着工程、脱着工程その他硫酸消費と問題は非常に多い。このような工程を最大限に合理化してわが国のヨード製造を世界の競争に加わせようとするのが本研究のねらいとするところである。

さて、残された追出し法は捕集剤は使わないところに特徴がある。別な言い方をすれば捕集剤は銅や木炭でなくほとんど無償の空気であるとも言える。しかしこの方法は鹹水の温度が低く鹹水の組成がアルカリ性に近いようなときは、いかに大量の空気を用いてもヨードを追出すことはできなく、いたずらに動力のみを使う結果となる。pH や組成の調節はできても莫大な処理量の鹹水の温度を調節することは工業上不可能である。

この点わが国の鹹水では特別の条件がおこりこまれない限り、この方法は不適当なのではないかと考えられる。以上のような観点から活性炭法ヨード製造法の全般にわたる基礎研究を行なったものである。

3. 研究概説

ヨード製造における硫酸消費について

鹹水は通常 pH 7.8~8.0 の中性より、ややアルカリ性である第1表は鹹水分析の一例である。

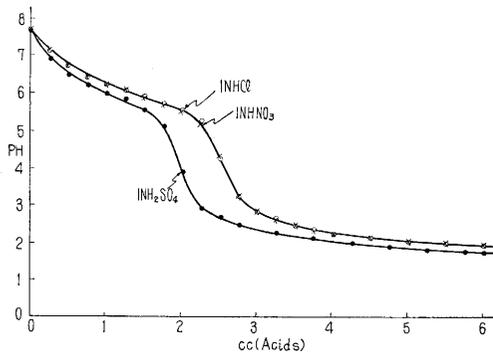
第1表 鹹水分析の一例⁽¹²⁾ 単位 mg/l

組成 鹹水 出所	pH	HCO ₃	Cl ⁻	I ⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ⁺	KMnO ₄ 消費者
茂原	7.6	1144	17300	99.7	33.2	305	9800	500	232
太東	7.6	1440	18950	122.5	194.0	—	—	454	195

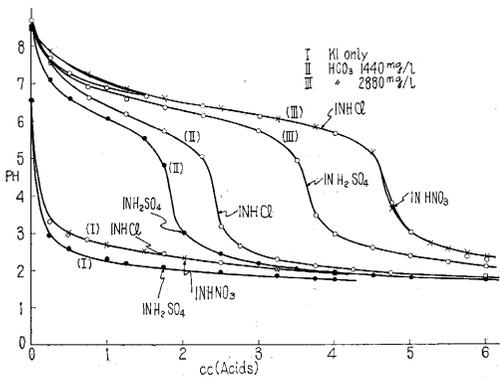
ヨード製造はまずこのような鹹水に硫酸を加えて pH を 2~3 に調節する。この pH の調節に使用される硫酸量は坑井別、地区別によって異なるがヨード 1t (鹹水にして約 10,000t) 当たり 10~20t である。このような大量の硫酸は製造原価中最も大きな比重を占め (約 40%) のものである。

今これを半分に減らすことができるならば、製造原価は 5~10 万円程度安くすることができる。また硫酸は廃水中にそのまま流出するので回収ができず廃水による補償問題も生じてくる。それゆえに硫酸量を削減することは製造の原価の面からも補償の面からも非常に有利になる。そこで問題を二つの観点から解決しようとした。その一つは硫酸消費の原因を追及しその原因を克服することによって消費を少なくしようとした。もう一つは硫酸を使わないでヨードの酸化析出が可能な酸化剤を求めようとした。

前者についてはつぎのような方法で研究を行なった。まず鹹水を組成面より考察し硫酸消費の原因を重碳酸ソーダ、アンモニウム、イオンおよび溶存炭酸ガスによるものと推定し鹹水と同濃度のこれらの塩をヨードカリを蒸留水に溶かした溶液 (以下これを人工鹹水とよぶ) に加えて天然鹹水に酸を加えた場合と、人工鹹水に酸を加えた場合の pH 曲線を求めこの pH 曲線の形状を比較することにより緩衝作用の原因を追求した。

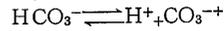
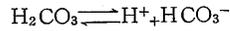


第1図 天然鹹水の pH 曲線



第2図 人工鹹水+重碳酸ソーダ溶液の pH 曲線

第1図および第2図のように pH 曲線はまったく形状が一致している。すなわち pH 5 において緩衝作用を認め、S字型の特異な曲線が得られた。また重碳酸イオンを多くするとこの緩衝作用はさらに大きくなる。そこで重碳酸イオンが pH を決定する要因となっている。この pH の要因を解析してみると



$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_1 = 3 \times 10^{-7}$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_2 = 6 \times 10^{-11}$$

いま重碳酸塩のみが溶解しているとすれば



$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}]$$

と考えられるから

$$[\text{H}^+]^2 = K_1 \cdot K_2$$

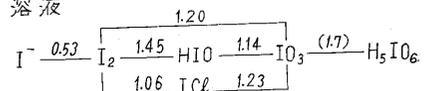
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{3 \times 10^{-7} \times 6 \times 10^{-11}} \\ = 4.35 \times 10^{-9} \quad \therefore \text{pH} = 8.37$$

すなわち pH は 8.37 となり、そのほかに溶存炭酸ガスを考慮すれば pH は 4 位となる。鹹水はこれらの pH の中間において緩衝作用を示すものと考えられた。この硫酸消費を少なくするためには鹹水の前処理が必要である。たとえば塩化バリウムを加えることも一法であろうが現段階では困難なことである。そこで硫酸消費量の比較的少ない pH すなわち pH が 5~6 近辺においてヨードイオンの酸化が可能な酸化剤の使用がもっとも有利であり、かつ容易な方法となってくる。つぎに原水の酸化に及ぼす酸化剤とヨードの遊離状態をヨード-酸化剤の酸化還元電位的な観察により求め、硫酸消費の少ない pH における酸化を究明する手段とした。

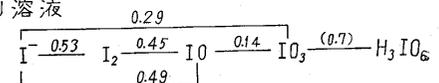
鹹水よりヨードの酸化析出

鹹水中のヨードイオンを酸化してヨードを析出させる酸化工程において使用する酸化剤の量および種類によりヨードイオンは種々の形体をとる。すなわち必要以上に強力なものを用いれば、いったん遊離したヨードはさらに酸化をうけて次亜ヨウ素酸およびヨウ素酸、過ヨウ素酸等高次の酸化物を生成する¹³⁾。Latimer¹⁴⁾ によればヨードイオンの酸化段階は電位的につぎのように示されている。数字の単位はボルトで標準単極電位を示す。

酸性溶液



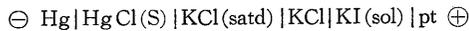
アルカリ溶液



また酸化力が弱い場合は鹹水中にヨウ素イオンとなつてそのまま残溜し、廃水中に流出することになる。いずれもヨードを得るための酸化工率は低下することとなる。ここにおいて最も最適な酸化剤およびその条件を選定することは全体の収率に直接影響するものであり、現在行なわれている方法が完全にヨードとして遊離されているか否か疑問が多い。そこで酸化反応の基礎的な研究として各種酸化剤の酸化還元電位と pH, 酸化による液組成との間の関係を調べ、理想的な酸化剤および条件を求めんとするものである。

同時に当面の問題である pH の中性付近における酸化が可能であるか否か（この点について前にも述べて重複するが pH 2~3 で酸化しているために、硫酸消費量が多くなり原材費で大きな部分を占めている。またこの廃水を河川に放流するため補償の問題がある）を説明する一資料とするものである。

実験は実際の天然鹹水を用いて各種酸化剤について pH を 1, 2, 3, 4, 5, と 5 種類について行なつた。測定は試料溶液中に白金電極および飽和甘汞電極を挿入して、つぎのような電池を組み立てる。



上方よりビュレットを用いて酸化剤を一定量ずつ添加し、この時の電極間の電位変化を電位差計で読みとり記録する（以下この値を単に電位とよぶ）。また液組成の変化については、ヨウ素イオン、遊離ヨード、ヨード酸化物等についてそれぞれ分析¹⁵⁾により求めた。

第 2 表 酸化剤と pH による電位変化

調節法→ 酸化剤	pH 1		2		3		4		5	
	H ₂ SO ₄	Buffer								
NaNO ₂	620	640	600	580	450	530	380	430	220	350
NaClO	980	980	900	900	680	850	450	750	300	650
KMnO ₄	770	780	750	750	670	680	650	660	600	600
Cl ₂ -Water	1080	1020	900	980	750	950	700	850	700	720

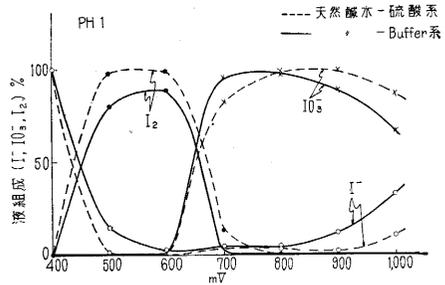
上表より電位にのみ注目すれば、塩素水>次亜塩素酸>過マンガン酸カリ>亜硝酸ソーダの順となっている。

ヨードの酸化還元電位 0.53 Volt より見れば低い pH でも酸化可能なものは塩素水、過マンガン酸カリとなるが工業的な見地より塩素水だけになってくる。

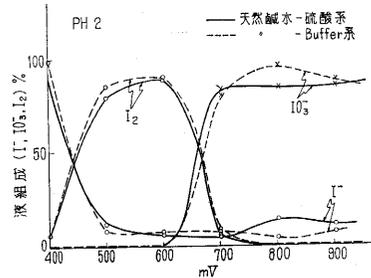
なおこの時の液組成と電位の関係はつぎの如くである（第 3 図より第 5 図参照）。

液組成は pH の高いものほど I⁻ および IO₃⁻ の存在が増し、しかも安定に存在するようである。いずれも 600 mV までが I₂ の領域で 700 mV 以上になると IO₃⁻ の領域となる、また 400 mV 以下では I⁻ の領域となるので電位は 600 mV 以下の電位に保つような条件で酸化を行なうべきである。

このようにして原水酸化反応を酸化還元電圧の測定に



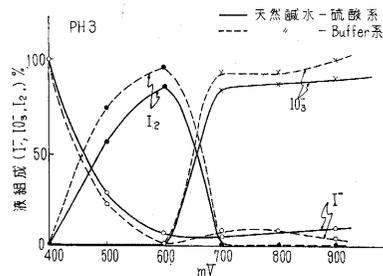
第 3 図 電位-液組成曲線



第 4 図 電位-液組成曲線

より究明したが、鹹水の組成が複雑であり、地域により多少組成も変わってくるので一様に論ずることはできない点もある。また今までのように酸化剤の添加および溶液組成の変化等も時々加えたり、また測定したりするような方法では完全な酸化が行なわれず、時にはヨウ素酸の生成まで行なわれていることもあり、また不完全な酸化状態の場合もあり、この点電位と組成の変化を監視することにより理想的状態での酸化が行なわれ工率をあげる事が可能となる。

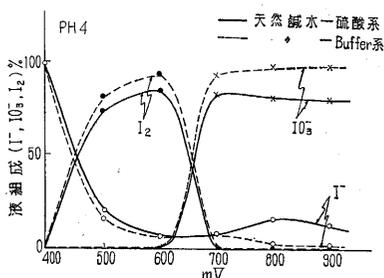
一般に酸化剤はその濃度に無関係な特有な酸化電位をもっていて酸化剤の量に対しては、この酸化電位は大きな変化をしない、この特有の電



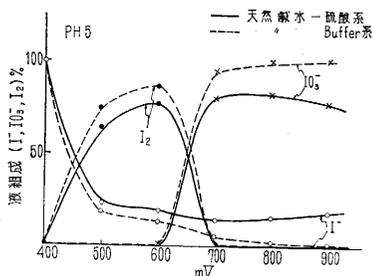
第 5 図 電位-液組成曲線

位はむしろ液の pH および組成に大きく左右される。pH の低いほど酸化電位は高くなり酸化電位によってヨードの存在状態 (I⁻, I₂, IO₃⁻) はほぼ規制できる。飽和甘汞電極に対して白金電極ではかった電位は 500~

600 mV の間であったならばヨードは液中にはほぼ全量 I_2 となって存在している。600 mV をこえると IO_3^- としての状態となり、700 mV 以上ではヨードの全量が



第6図 電位-液組成曲線



第7図 電位-液組成曲線

この状態に変化してゆくことになる、これに反し 500mV 以下では I^- の状態にある、これは酸化析出反応に対して電位調整が極めて重要な基準となることを示したものである。

以上のことを塩素、亜硝酸ソーダ、次亜塩素酸にあてはめてみると亜硝酸ソーダはヨード製造または分析の酸化剤としては非常にしばしば用いられるが、その根拠が実験により明らかとなった。すなわちこの酸化剤は pH 1 以上であるならば、どのような条件を用いても酸化電位は 620 mV をこすことはない。つまりヨードは IO_3^- にならないのである。経済的条件が許すならばヨードに対しては理想に近い酸化剤といえることができる。

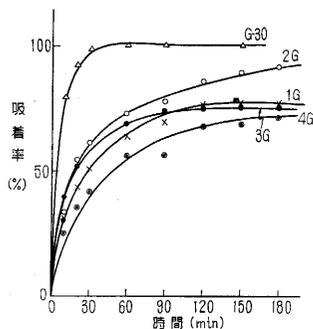
これに対し塩素系の酸化剤、塩素水および次亜塩素酸は電位および pH についてせまい範囲の使用条件だけが許されることが判明した。すなわち pH 5 においても酸化が可能であり目的の一つである中性酸化（硫酸消費量の少ない点における）が可能である条件を見出した。

活性炭のヨード吸着

地下水に硫酸で pH を調節し、上述のように酸化反応を行なわしめてヨードを遊離させたものに活性炭を用いてヨードを吸着させるのであるが、この時の吸着法により接触ろ過法、充填法、流動法の三つの方法があるが、現在行なわれている方法は、全部が充填法により稼動している。充填法による吸着は木槽に活性炭を充填し、この中にヨード遊離鹹水を充填し 150 時間間静置して吸着させる方式で、この方式は局所的な吸着が行なわれやす

く吸着工率があまりよくない。また処理量にも制限があり、その上に保有炭量が多くなる 1 例をあげれば、濃縮ヨード 1 日 420 kg (月産 10 t に対応するもの) を吸着させるとすれば 1 日の活性炭量は 2,800 kg となり、1 週間に交替するとすれば、保有量が 20 t となる。またこの時の床面積、移動のための労力、その他摩擦等がある。これらの欠点を除き合理的な吸着方式すなわち活性炭の量が少なくてヨードを十分吸着し、労力が省け、床面積、装置全体が小さくてすむなどのことである。これらの条件を満たすために活性炭に対するヨードの吸着を調べた。また前述の中性酸化したもののヨードの吸着および流動方式等の基礎的な実験を行なった。

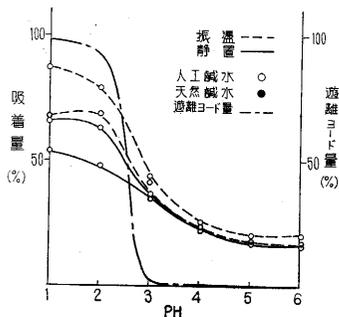
活性炭のヨード吸着はその種類によりヨードの吸着の大小、および時間を異にするものであり、市販活性炭について調べた結果は第 8 図の如くであり、比較的単時間 30 分くらいで約 100% ヨードを吸着するものと、30 分でわずかに 40% しか吸着しないものがある。



第8図 吸着曲線

それゆえに活性炭はヨード吸着に適した活性炭を用いるべきであり、また流動方式などのような吸着方式を行なう場合には単時間に遊離ヨードを完全に吸着するような活性炭を用いるべきである。

現在の吸着槽は酸化原水 (pH 2~3) がそのまま流入されているが、活性炭のヨード吸着が pH によりどのような影響を受けるか、また現状が活性炭のヨード吸着に一番効率のよい pH 状態で行なわれているか疑問がある。なお活性炭のヨードに対する吸着機構 (ヨード分子の状態の方がよいのか、またイオン状態の方が吸着されやす



第9図 pH による吸着曲線

いか) についての検討も試みた。

ヨードは遊離状態のヨードのみが選択的に吸着されるものではなく、ヨードイオンも同様の吸着が行なわれていることが判明した。また遊離ヨードの吸着は溶液中の遊離ヨード濃度に関係している。

中性近くの pH におけるヨード吸着は pH 2.5 で吸着率は 93%、pH 4 で 90%、pH 5 で 81% となり、吸着率は pH の低いものほど良く使用できないことはない。すなわち従来の方法で長時間をかけて吸着させるよりむしろ短時間にして吸着槽を 2 段、3 段と吸着させることも考えられる。

流動化状態においては 20 時間で平均 20% を吸着し、これを 1 時間当りにすれば 1% となり、これを充填方式ではこの時間の 7~8 倍をついやしていることになり時間は非常に短縮される。流動方式においては流速、活性炭の粒形、塔の径、管の太さ等について化学工学的な研究が残されているが、これらを適当にすれば流動吸着法はたしかに良い結果が期待され、かつ従来の充填方式の欠点をとりぞくことができる。しかしこのような状態においても活性炭の性能が大きな支配的条件になることはまぬがれない。

ヨード吸着炭よりヨードの脱着

従来の脱着法はヨード吸着活性炭をアルカリ（苛性ソーダおよび炭酸ソーダを用いているが、工業的にはほとんど苛性ソーダを使用している）を加えて煮沸し、活性炭中のヨードを溶出せしめる。この時 1 分子のヨウ素酸塩を生ずることになる。反応式は次式の如くである。



このような変化を与えることはヨードの製造には得策ではなく、合理化の必要がある。溶出の終わった活性炭はこれを数回水洗し、吸着に循環使用する。この時アルカリ分が残溜すると吸着能力を低下せしめることになる。

また活性炭は脱着工程では強アルカリで処理され、吸着工程では酸性の雰囲気と相当酷使される。同時に工程の移動は大なる労力を要すること、これによる機械的損耗をひきおこすことのはかに前述の薬剤による損耗、す

なわち

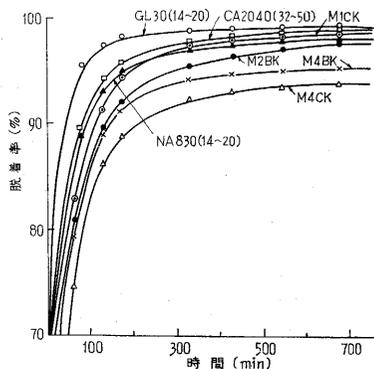
$I_2 + 2 NaOH \rightarrow NaI + NaIO$ 、 $2 IO^- + C \rightarrow CO_2 + 2 I^-$ となる。このような不合理性を伴い、吸着力の減退がある。そこで脱着方式として加熱により直接ヨードを追出す方法を試みその基礎実験を行なった。

ヨード吸着炭を 185°C の恒温乾燥器中で加熱し時間とともに重量を測り、脱着量を求めると第 10 図のようになり活性炭の種類により脱着は異なるがほとんど 90% 以上が脱着されている。これはヨードの加熱脱着が可能であることを見出した。温度はヨードの沸点が 184°C であるので 150°~200°C くらいで十分である。これ以上加熱することは活性炭の性能を悪くすることが考えられる。またこの実験ではキャリアーガスを使用していないがキャリアーガスを用いれば、時間はさらに短縮できるであろう。ヨード吸着活性炭は実際の場合は湿った状態であるので、これを乾燥せずに行なった場合は脱着率は半分以下となり、前処理としての乾燥が必要である。またこれを 1 分間 6 回転の回転炉を用い、温度を変えて脱着率を求めれば 150°C では 60%、200°C では 95% が脱着されている。250°C ではほとんど脱着率は変化がないのでこの場合でも 200°C で十分であった。回転数を倍にした場合もやや脱着率が落ちて 2 回脱着を行わなくてはならなくなった。要するにヨードの沸点よりやや高め温度でゆるやかに加熱し、炉内の活性炭は均一に加熱することが必要である。前処理として乾燥の必要なことは水分により、ヨードが一部 HI となりヨードの脱着を悪くするばかりでなく、容器の腐食を大きくすることになるので十分注意すべきである。

このようにして加熱脱着後の活性炭についてヨード吸着について調べたが性能が劣ることがなく、むしろ前より向上する傾向にあった。

総括

ヨードの唯一の地下資源である天然鹹水を用いてその合理的な製造を確立するために本研究を行なった。世界的にまた歴史的に行なわれたヨード製造法の全般にわたって考察して結果、わが国の鹹水処理に考えうる 3 種類の方法に到達した。それは銅法、活性炭法、追出し法であるがいずれの方法においてもヨード分の酸化析出工程と濃縮工程の二つの工程をへなければならぬ。この二つの工程も最も合理的に行なうものを検討した結果、当面わが国では活性炭を用いてヨードを製造するのが適当ではないかとの結論に達した。そこで活性炭の各段階の合理化を求めて研究を行なった。その一つは鹹水よりヨードを析出させるときの硫酸消費について検討したところ、重碳酸根の存在が緩衝作用をもち硫酸消費を大きくするものであることを結論した。この重碳酸根の除去は工業的に実施は困難である。そこで中性に近い状態での酸化析出を行なわしめる方向をとった。同時にヨードの



第 10 図 脱着曲線

製造における2大工程の一つである酸化析出工程を電位的観察により徹底的に調べ、電位規制により酸化析出を監視することができた。その電位は500~600 mVでありこの値は少なくともpH 5以下のpH範囲では非常によくあてはまる重要な規制電位である。また硫酸消費が少なくてヨードの析出だけは満足に行なわしめる見とおしを確立した。すなわち酸化析出工程だけはこの研究により克服し得たとしてよい。

あと残るもう一つの工程である濃縮工程であるが、これは活性炭に対するヨードの吸着である。この吸着については種々の問題があるが、従来の充填槽はバッチ方式で大量の活性炭、多大の床面積および労力を必要とするので、流動方式について基礎実験を行なったが活性炭のヨード吸着はその活性炭の性能に大いに関係し、活性炭の選定が重要であることを示した。

吸着のつぎは脱着であるが、今までのアルカリ脱着はどうみても感心しない方法である。活性炭を酸とアルカリで酷使して悪くすること、取扱いによる摩耗が多いこと、吸着力の減退、労働力を要するなどの欠点から加熱脱着方式について案出し、その可能性を見出した。また加熱脱着した活性炭が性能が落ちない等の点は注目すべきである。その上この方式では直ちにヨード結晶をうることができる点も興味あることである。

研究は以上の如くであるが、活性炭法はまだ完成され

たものではなく、たとえば活性炭のヨード吸着機構の解明ならびに流動方式に対する化学工学的解析等が今後の問題としてとりあげられるであろう。

謝辞 このヨードの製造ならびに応用研究は、もともと昭和30年ごろより野崎教授がとりあげ、今日も引続き研究中の問題である。筆者はこれに協力、研究に従事し今日に至っている。同教授のおすすめにより本稿をかいた。原稿の性格は以上のようなものであることをおこわりしておく。なお種々ご指導をいただいた野崎教授とともに研究に協力された元本所技術研究生、長棹利家・高橋速水・中島完次・酒井勇氏に感謝する。また資料の提供をいただいた伊勢化学株式会社の皆様に厚く御礼申し上げる。

(1963年1月8日受理)

文献

- 1) 田宮茂夫, 天然ガス協会誌 63 1~3 (1953)
- 2) 末国博, 日化協月報 55 27 (1952)
- 3) 4) 柴田雄次, 無機化学全書
- 5) M. F. Ohman, Ind. Eng. Chem. 41 1547~82 (1949)
- 6) A. G. Bichikov, Chem. Abst. 30 3598 (1936)
- 7) 石川鉄弥, 日化誌, 63 164~181 (1949)
- 8) E. W. Washburn, J. Am. Chem. Soc., 30 31 (1908)
- 9) G. R. Robertson, Ind. Eng. Chem. 26 376 (1934)
- 10) 造酒久光, 天然ガス協会誌 63 14~20 (1953)
- 11) 関野政一, 旭硝子研究報告 3巻 3号 (1953)
- 12) 石和田靖章, 地質調査報告 第171号 (1957)
- 13) 野崎, 藤代, 生産研究 12巻 7号 18 (1960)
- 14) W. M. Latimer, Oxidation-potential
- 15) 野崎, 藤代, 沃素とその工業

東京大学生産技術研究所報告刊行

第12巻 第5号 福田武雄 著

Ein Beitrag zur Lösung der mitwirkenden Breite

「フランジ有効幅の一解法」(英文)

鋼構造・鉄筋コンクリート構造などにおいて、広い幅のフランジを有する梁が曲げを受けるときのフランジの有効幅の問題は、橋梁のみならず、建築構造・船舶・航空機体等の設計計算において常に問題となる点である。このフランジの有効幅については、古来、かなりの理論的または実験的な研究が行なわれたが、これによる解法や提案は、いずれも、適用範囲が特殊の場合に限定されるか、あるいはなんらかの不備な点を備えている。本論文において著者が発表した理論的解法は、問題を二次元弾性問題として Airy の応力関数による解法であって、各種の型式の梁および任意の荷重にたいして、一般的に適用し得るものである。著者は、その一般解法を示すとともに、とくに単純梁や連続梁のみならず、従来まったく取り扱われなかった片持梁および一端固定、他端自由支持の梁について、等分布荷重および集中荷重が作用するときのフランジ有効幅の理論解を導き、かつ、これらについて各種の場合のフランジ有効幅比を詳細に計算し、それを数表およびグラフにて示した。また、梁の長さの方向におけるフランジ有効幅の変化については、従来、ほとんど論及されなかったが、著者は本論文においてこの点についても論述した。本報告は、標記の問題について今後の研究の発展および実際の設計上になにがしかの貢献をするものと考えられる。

(1963年2月発行)