

# 含ヨード天然鹹(かん)水の利用研究

—ヨードの酸化析出条件と遊離ヨードの挙動—

野崎 弘 ・ 藤代 光雄

## 1 序 説

天然ガスが肥料, 合成樹脂, 合成繊維の原料として利用され, 現在発展の段階にあるが, このガスとともに得られるかん水の利用がまた問題となっている。ここではヨードを含むかん水に注目し, このヨード分を捕集しようとする。

次に含有臭素を得ようとする。これがかん水利用研究の第一段階である。

天然ガスとそのかん水の湧出区域<sup>9)</sup>は日本では全国的に分布しているが, 含ヨードかん水特に1ℓ中ヨード50mg以上を含むかん水となると産地は千葉県と新潟県くらいに限られる。特に千葉県のかん水は石油を伴わないため処理やすく, 産出量も1井戸にて1日2000t(通常は300t/day)を越すものがあり, 量, 質ともに世界有数のヨード資源ということができる。

ヨードは周期律表上原子番号53, 原子量127の重い元素で世界のヨード需要量は年間2000t以上となっている。これらは医薬, 栄養剤に主として使用されているが, 高純度を要する特殊金属や半導体の製錬, 合成触媒用として近代化学工業の進展とともに需要は増加の傾向にあり, 特に安価大量に生産されれば工業薬剤としての需要は急増必至である。

こう述べてくると資源的条件と言い, 化学工業の現情勢といい有利な工業のように見られるがヨード工業のたどった道およびたどりつつある道は必ずしも容易なものではない。苦難が多かったように見受けられる。

その苦難の原因となったものに南米チリのヨードダンピングにたびたび遭遇したことである。これによってヨード工業は大きくゆり動かされ, あるものはこれによって壊滅した。しかしよく考えてみると苦難の原因はダンピングばかりにも帰せられないと思う。いかにチリといえども不当な低価格で永続的な投げ売りということはありえないからである。苦難の原因はもっと本質的なところにあるのであって, それは製造の合理化ができないまま今日に至ったためと考えられるのである。戦後輸出産業として一時好況にあり, 値段はヨード1t, 150万

円から200万円にもおよんだことがあり, 恵まれすぎた状態が続いたためかえて肝心の合理化がおくってしまったといえる。現在価格は75万円/t程度であるが製造を合理化して第1段の目標を60万円/tにおき, さらにその生産コストを下げるよう努める必要がある。大ざっぱな推定であるが, 最適条件で生産された場合はこの価格のさらに半分の30万円/tとなしうであろう。これによってヨード工業は永続的な生産を続けようことになる。

## 2 ヨード製造の概略

かん水の組成の例<sup>10)</sup>を第1表にかかげる。

第1表だけではかん水の性状を理解するには不十分であるので若干つけ加えると次のようになる。井戸の深さは通常は500~600mである。浅いものは350m, 深いものでは1000~1200mである。ここから出てくるかん水は温度18~24°Cで深い井戸ほど温度は高い。pHは中性より僅かアルカリ側によっている。組成は海水と比較してNa, K, Ca, Mg, Clについては大差はない。ヨードは圧倒的に多く, Brは海水の約3倍170~180mg Br/ℓ存在している。特に相違する点は海水は硫酸根を相当含んでいるがヨードかん水はこれを含まない。これに対してヨードかん水の方は炭酸根, 有機質, アンモニヤを含んでいる。これは海藻の大繁殖地帯が地殻の変動によって埋没してヨードかん水を生じたと考えてまちがいないようである。

上述からもわかるようにヨードは多数の他成分と混在すること, しかも水でうすめられ稀薄な状態にあることである。ヨードはイオンのI<sup>-</sup>, またはヨード酸イオンIO<sub>3</sub><sup>-</sup>として存在している。

この状態からヨードをとり出すにはどうしたらよいかといえばそれは自明のごとく, 二つの行程をへることになる。一つは酸化剤または酸によってヨードをI<sub>2</sub>として単独の元素として析出せしめることすなわち酸化析出の行程である。もう一つは多成分との混在と水の中の分散から濃縮して密な状態にするすなわち濃縮行程である。この酸化析出と濃縮凝集の行程はどちらが先でもよ

第1表 ヨードかん水の例(組成単位 mg/ℓ)

かん水の出所	pH	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	KMnO <sub>4</sub> 消費量
茂原	7.6	1144	17300	99.7	33.2	305	9800	351	500	232
九九重	7.5	1397	19000	90.5	34.2	340	10600	194	550	216
太東	7.6	1440	18950	122.5	194.0	—	—	163	454	195

いが両者は絶対必要である。しかも両者の行程で少しの資材労力の無駄がなくなったとき合理化された製造ということができる。

従来ヨード製造には内外に種々の方法が試みられた。あるものはすたれ、あるものは続いている。しかし決定的な方法はまだなく、これは今後にある。以下、従来法<sup>2)</sup>の若干について長所短所を考察する。これによって問題の所在がほぼ明らかとなるだろう。

従来法には銅法、銀法、木炭法、殿粉法などがある。

銅法はかん水を亜硫酸ガスまたは硫酸第一鉄の還元剤の存在のもとにヨウ化第一銅 CuI の難溶性沈殿を作らせ、これを熱分解蒸留させてヨードをうる。現在でもこの方法は日本では相生工業会社が行なっている。捕集行程を銅イオンが行ない、酸化行程は熱分解によるものである。ヨード捕集剤に高価な銅を用いることが欠点である。取り扱う液量が大量であるためどうしても銅が失われるのである。沈殿槽の固定設備もやや大きなものとなる。

銀法は米国でなされた方法であるが、硝酸銀を使ってヨウ化銀を作らせこれを捕集行程とする。高価な銀を使うところに銅法と同じ欠点を生じてくることは説明の必要もない。

殿粉法では亜硝酸ソーダと濃硫酸でかん水からヨードを酸化析出せしめ、このヨードを殿粉に吸着させる。このとき殿粉は吸着ヨードに対して 120~150 倍を要するという。

ヨードを吸着した殿粉からいったん水を除き、これを鉄槽抽出槽に入れる。ここで酸性亜硫酸曹達溶液を混じて吸着ヨードを抽出する。抽出液は 1ℓ 中ヨード 2g 内外の弱酸性溶液となる。これをさらに亜硝酸ソーダ・硫酸で酸化析出させ、沈降性ヨードを液底に集める。脱着殿粉は再度使用する。殿粉は安価なものであるが捕集剤そのものがいかにも大量で濃縮の意味がうすくなる。この方法は現在実施されていない。

活性炭法、かん水を硫酸にて pH 2.5 ぐらいの酸性となし、塩素酸化剤を使用する。遊離したヨードを活性炭に吸着させる。吸着したヨードを脱着するには苛性ソーダで煮出し、濃厚な NaI と NaIO<sub>3</sub> の溶液を得て、それからあとは常法によってヨードをうる。この活性炭法は現在伊勢化学その他の会社が行なっている。硫酸の消費量が多いこと活性炭の吸着脱着に資材と労力(=時間)を要するので、改良すべき点は多い。しかし製造法の大系としてこの方法に落ちつくのではないかと考える。後述の研究報告も各行程を合理化せんがための基礎研究である。

以上の各法ほかに、石油法とか空気追出し法がある。前者は日本では現在問題にならないので省略し、後

者について言及しておく。

これはかん水からヨードを酸化析出させ、これに空気を吹きこんでヨードを集めようとする方法である。臭素の製造ではすでに使われている方法である。設備が大きくなることと、かん水の温度が日本では低いためやりにくいことなどが欠点である。かん水をそのままの濃度で使うのではなく、いったんかん水を濃縮してから適用するとの方法<sup>3)</sup>も考えられている。しかしこの場合前段濃縮という新しい問題を提供することになる。この方法は今後に残された問題として注目される。

### 3 酸化剤と pH によるヨード遊離の挙動

活性炭法では上述のように、酸化析出後の遊離ヨードを活性炭に吸着させ、次にこれを脱着し再び酸化して粗製ヨードを作り、これを精製してヨードを製造している。この場合最初の酸化析出行程で強力な酸化剤を加えすぎるとヨードはヨウ素酸にまで酸化され、目的であるヨードを析出させることに反する場合が生じてくる。また酸化剤が少量の場合にはかん水中のヨードを完全に析出させることができず、いうまでもなく不都合を生ずる。

それゆえ、各種 pH (1, 2, 3, 4, 5) における酸化剤の種類によるヨード遊離の状態を観察し最適酸化条件を求めようとした。また遊離ヨードの安定性について実験を行ない、酸化析出行程後の捕集行程のための一資料を提供しようとした。

#### (1) 実験方法

かん水 (20 cc) に緩衝溶液 (50 cc) を加えて pH をおのおの 1, 2, 3, 4, 5 とし、次に酸化剤の一定量を加えて 5 分間くらい反応させる。この時の液組成を分析する。なお実験に用いた酸化剤は一般的なもので、次亜塩素酸塩、亜硝酸ソーダ、過マンガン酸カリ、クロム酸カリ、過酸化水素、硫酸第 2 鉄等である。

これらの酸化剤の標準酸化還元電位はいずれもヨードの酸化還元電位 ( $E_0=0.53$  Volt) より高いものである<sup>2)</sup>。

酸化剤の添加量はかん水中のヨード量に対して各 1/2 当量、1 当量、2 当量の 3 種類について実験した。

#### ○緩衝溶液の組成<sup>2)</sup>

pH 1. 0.2 M 塩酸 [97.0 cc] に 0.2 M 塩化カリ [50 cc] を加え、蒸留水で全量を 200 cc とする。

pH 2. 0.2 M 塩酸 [10.6 cc] に 0.2 M 塩化カリ [50 cc] を加え、蒸留水で全量を 200 cc とする。

pH 3. 0.2 M 塩酸 [20.4 cc] に 0.2 M 重フタル酸カリ [50 cc] を加え、蒸留水で全量を 200 cc とする。

pH 4. 0.2 M 苛性ソーダ [0.4 cc] に 0.2 M 重フタル酸カリ [50 cc] を加え、蒸留水で全量を 200 cc とする。

pH 5. 0.2 M 苛性ソーダ [23.65 cc] に 0.2 M 重フタル酸カリ [50 cc] を加え、蒸留水で全量を 200 cc とする。

#### ○試料八積地区天然かん水

pH 7.8, ヨード含有量 120mg/ℓ.

(2) 液組成の分析法

液組成は酸化剤の種類および pH の変化などにより、ヨードイオン、遊離ヨード、ヨウ素酸、その他酸化に使用した酸化剤がそのまま残存することも考えられるので同一試料で次の方法により分析した。

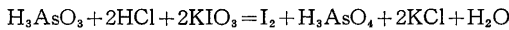
○遊離ヨードの分析

試料を分液漏斗に採り 4 塩化炭素を加えて抽出する。この時 4 塩化炭素は桃色に着色する。(この発色は  $I_2$  が  $2 \times 10^{-5} N$  でも発色する<sup>4)</sup>) この着色液を分離する。このように抽出を数回繰返し行ない、4 塩化炭素が着色しなくなった点で抽出を終わる。

この抽出液を蒸留水で洗滌後、1/100 N チオ硫酸ソーダ溶液で滴定する。桃色の消失した点が滴定の終点である。

○ヨウ素酸の分析

遊離のヨード分析の終了した液に 1/10 N 亜砒酸溶液を 1 滴加え (必要あれば酸性にする) 良く振盪 (とう) する。前と同様に 1/10 N 亜砒酸を 1 滴加え、ヨードを遊離しなくなるまで操作を繰り返す。抽出分離溶液は水洗後 1/100 N チオ硫酸ソーダ溶液で滴定する。

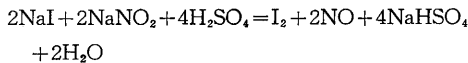


○ヨウ素イオンの分析

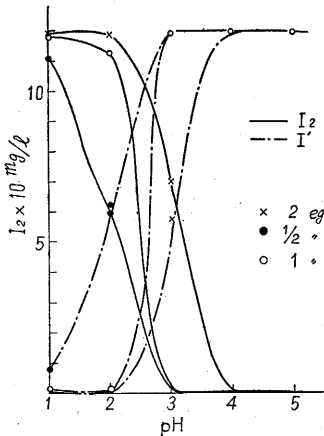
遊離ヨードおよびヨウ素酸の分析終了残液に 1 N 亜硝酸ソーダ溶液約 10 cc を加え、ヨウ素イオンを酸化し、遊離ヨードを抽出分離後 1/100 N チオ硫酸ソーダで分析する。

(3) 実験結果

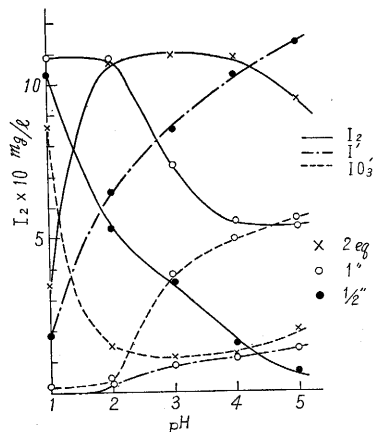
○亜硝酸ソーダ溶液を酸化剤に用いた場合



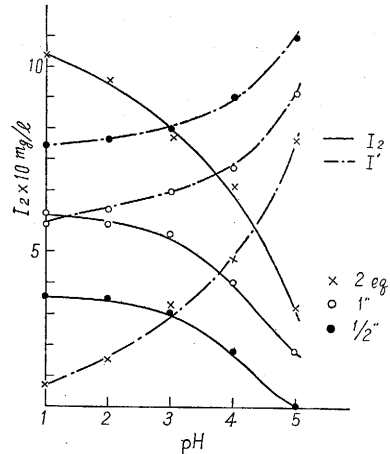
第 1 図に示すように pH 3 以上ではいずれの場合もヨードを遊離しない。量的な関係は 1 当量で十分である。ゆえに酸性でヨードを遊離させる場合経済的条件を無視



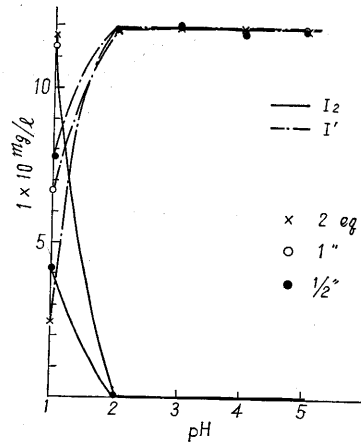
第 1 図 亜硝酸ソーダを用いた場合



第 2 図 次亜塩素酸塩を用いた場合



第 3 図 過マンガン酸カリを用いた場合

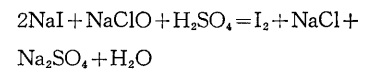


第 4 図 クロム酸カリを用いた場合

すれば酸化剤としては最適である。

第 1 図～第 4 図は酸化剤を加えたときのかん水中ヨードの  $I_2$ ,  $I'$ ,  $IO_3'$  としてのおのおのの存在量を各 pH においてあらわしたものである。一定 pH で  $I_2 + I' + IO_3'$  は分析誤差を除けば一定値である。

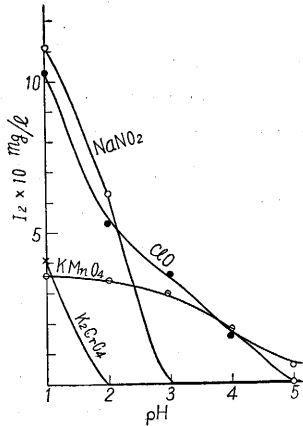
○次亜塩素酸塩溶液を酸化剤として用いた場合



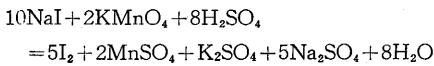
pH が 1~4 の範囲で 2 当量を用いれば完全にヨードを遊離するが pH が酸性になりすぎると、過大な酸化力のためいったん遊離したヨードが再び酸化されてヨウ素酸を生成している。

当量数を多くすれば、pH が 4 くらいでもヨードを遊離させることが可能である (第 2 図)。

○過マンガン酸カリ溶液を酸化剤として用いた場合

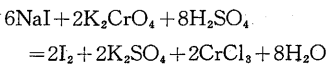


第 5 図 1/2 当量による遊離

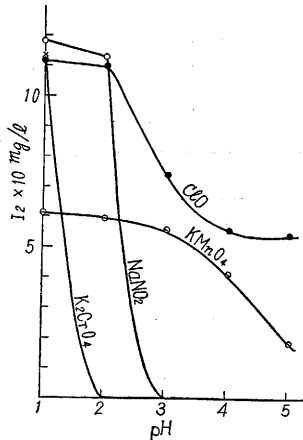


pH が 1~2 の範囲で 2 当量でヨードを 90% くらい遊離するが酸化剤としてはあまり適当ではない (第 3 図)。

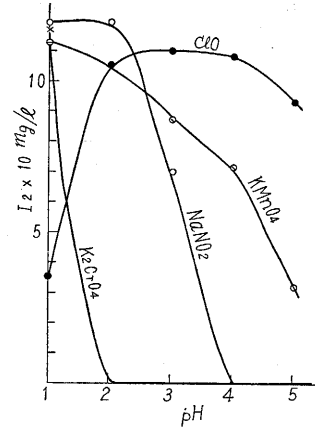
○クロム酸カリ溶液を酸化剤に用いた場合



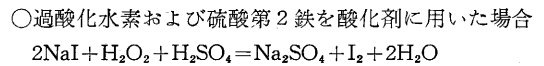
pH 1 の場合のみヨードを遊離するのみで当量数も多くを要し、酸化剤としては適当ではない。



第 6 図 1 当量による遊離



第 7 図 2 当量による遊離



いずれの pH 範囲においてもヨードを遊離せず、またヨウ素酸の生成も認めなかった。

第 5 図~第 7 図は当量数に対する遊離ヨードについての曲線である。これによれば次亜塩素酸および過マンガン酸カリはだいたい似ているがその他のものは pH 範囲は 1~2 の時のみヨードを遊離している。

第 2 表 白里地区天然かん水 (ヨード含有量 98 mg/l) (単位 mg/l)

時間	酸化剤	NaNO <sub>2</sub> (1 当量)			ClO (1 当量)			ClO (2 当量)		
		I <sub>2</sub>	IO <sub>3</sub> '	I'	I <sub>2</sub>	IO <sub>3</sub> '	I'	I <sub>2</sub>	IO <sub>3</sub> '	I'
20 分	組成									
	pH									
	1	87.6	—	10.6	88.1	9.7	—	18.8	77.6	—
	2	81.4	—	17.5	94.4	—	5.0	74.1	20.2	—
	3	10.3	—	85.8	61.5	—	37.0	81.8	16.0	—
24 時間	1	82.0	—	17.5	89.5	9.7	—	20.2	79.6	—
	2	81.4	—	18.1	98.6	—	—	72.7	26.5	—
	3	20.6	—	73.2	63.6	—	34.2	83.9	16.0	—
	4	—	—	97.0	38.4	2.3	57.1	81.8	16.7	—
	5	—	—	98.0	37.0	2.2	59.0	69.9	28.6	—
48 時間	1	82.0	—	15.6	99.3	—	—	17.4	82.5	—
	2	81.4	—	16.9	98.6	—	—	72.0	25.8	—
	3	46.3	—	51.9	67.1	—	31.4	85.3	13.9	—
	4	—	—	96.5	37.0	2.9	57.0	78.3	15.5	—
	5	—	—	97.5	37.0	2.9	57.9	65.0	32.2	—

(4) 遊離ヨードの安定性についての実験

酸化遊離したヨードを長時間放置した場合に、その遊離ヨードの挙動を調べた。遊離ヨードは 1 説<sup>5)</sup>によればかん水中の還元性物質のため還元されて、次第にヨードイオンになってゆくとされている。実験は室温に密栓放置した場合と開放で静置した場合および攪拌した場合を行ない比較した。

○密栓放置の実験方法および結果

試料 八積地区天然かん水  
白里地区天然かん水  
酸化剤 亜硝酸ソーダ  
次亜塩素酸塩

試料 500 cc を 500 cc の共栓フラスコに採取し、硫酸を加えてガラス電極 pH メータにより pH を (1, 2, 3, 4, 5) に調節し、上記酸化剤の一定量を加えヨードを遊離させた後室温 (18 °C ~ 20 °C) に放置し、一定時間ごとに溶液 20 cc を採り、前と同様の方法で分析し、液組成の変化を調べた。

遊離ヨードは本実験の範囲内では安定であった。ヨードよりさらにヨウ素

第3表 八積地区天然かん水 (ヨード含有量 120 mg/ℓ) (単位 mg/ℓ)

時間	組成 pH	NaNO <sub>2</sub> (1当量)			ClO (1当量)			ClO (2当量)		
		I <sub>2</sub>	IO <sub>2</sub> '	I'	I <sub>2</sub>	IO <sub>2</sub> '	I'	I <sub>2</sub>	IO <sub>2</sub> '	I <sub>2</sub>
20分	1	121.6	—	—	109.7	11.8	—	35.5	86.5	—
	2	118.8	—	4.1	106.0	4.5	8.0	105.6	15.4	—
	3	9.8	—	105.4	74.1	9.0	38.4	110.5	11.2	—
	4	—	—	122.3	56.6	11.8	50.3	109.1	13.3	—
	5	—	—	121.6	53.1	13.2	54.5	93.7	26.6	—
24時間	1	122.7	—	—	119.5	—	—	37.0	86.0	—
	2	123.0	—	—	117.0	—	—	104.8	16.7	—
	3	49.6	—	72.0	83.2	6.9	31.4	103.4	17.4	—
	4	—	—	122.3	62.2	13.0	45.4	89.5	32.8	—
	5	—	—	121.6	51.7	15.7	52.5	74.1	47.5	—
48時間	1	121.6	—	—	120.2	—	—	41.1	79.0	—
	2	122.0	—	—	118.0	—	—	103.5	18.0	—
	3	51.0	—	71.3	77.6	6.9	36.3	104.2	17.3	—
	4	—	—	122.3	60.8	15.3	45.5	88.9	32.6	—
	5	—	—	122.3	44.7	20.1	55.1	68.1	54.2	—

ラーで連続攪拌し放置する。一定時間ごとにおのおの 20 cc を採取して遊離ヨードの変化を分析した。

第8図に示すように攪拌したものは攪拌しないものに比較して溶液中のヨードの変化は著しい。24時間後のものはだいたい両者とも一定になっている。

4 考察

以上の実験よりヨード遊離の状態は、pH および酸化剤によりおのおの異なるもので pH 2 で1当量使用した場合の酸化剤の順位を書けば、ClO<sub>2</sub>, NaNO<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>のごとくである。

亜硝酸ソーダは最適の酸化剤と思われるが、経済的見地よりすれば次亜塩素酸塩溶液の方が有利である。特に工業廃水による害の点を考えれば pH の高いところで遊離させることは有利である。ただし使用にあたってはヨウ素酸の生成を考慮して添加量および pH 等を注意すべきである。ヨウ素酸の生成は遊離したヨードが再び酸化を受けて生成されるものである。ゆえにヨード

を能率よく得るためにはできるかぎり、ヨウ素酸の生成を防止する条件を選ぶことが得策である。

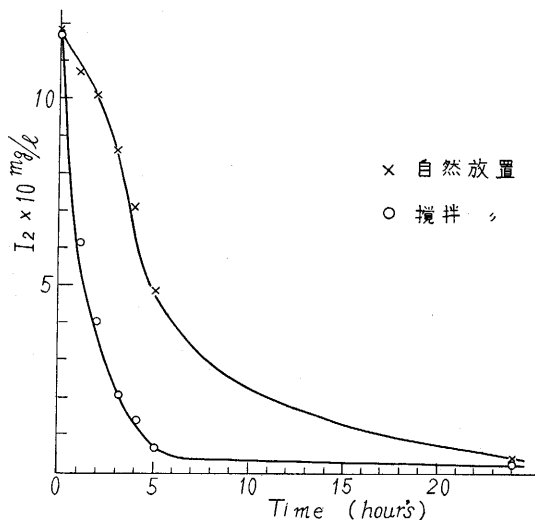
遊離ヨードの安定性に関しては、外気と直接触れない場合は安定であるが、外気とたえず接触する場合は外気中に飛散してゆく、特にこの現象は攪拌により顕著に現われている。これは現場における酸化行程で十分考慮すべきことである。なお本研究は継続中でそれらについては後報で述べる。

○謝 辞

本実験を行なうにあたり、試料を提供された伊勢化学株式会社各位に対し厚く御礼申し上げますと同時に、実験に協力され綿密なデータをとるのに努力した本所業務研究生柏谷敬子嬢に感謝する。(1960.5.14)

文 献

- 1) 石和田靖章 地質調査報告第171号 (1957)
- 2) W. M. Latimer Oxidation-potential 2nd Ed
- 3) 吉村寿人 pH の理論と測定 p.212
- 4) E. W. Washburn J. Am. chem. Soc. 30(1908) 31.
- 5) 小島 薫 工化誌 63 (1960) 96
- 6) 石和田靖章 日本の天然ガス開発の近況 化学工業資料 第26巻 第2号 43 (1958).
- 7) 石川鉄弥 我国に於ける新興沃度工業 日化誌 63 No. 2 164.
- 8) 石坂誠一・和田吉郎 天然ガス鹹水から沃素の採取法 日本化学会第13年会要旨 4A24 6(1960).



第8図 時間とヨード量の変化

酸に酸化される傾向が見られるが還元現象は認められなかった。

(5) 開放で静置および攪拌の実験方法と結果

試料 2ℓ をビーカーに採り濃硫酸を加えて、溶液の pH を 2 に調節する (ガラス電極 pH メータ使用) 亜硝酸ソーダ 1 当量を加えてヨードを遊離させ、これを 2 分し 1 方をそのまま室温に静置し、他方をマグネチックスター