



## 化学遺産の第8回認定 5

### 認定化学遺産 第043号

# 天然ガスかん水を原料とする ヨウ素の工業生産

海宝龍夫 Tatsuo KAIHO

相生工業(株)が国内で最初に始めた天然ガスかん水を原料とする「銅法」によるヨウ素生産は房総半島一帯に広がり、九十九里地域は世界でも有数のヨウ素生産地となった。ヨウ素の「銅法」は、1960年代に「ブローアウト法」や「イオン交換樹脂法」に転換され、その後これらの方法が主流となるまで約40年間にわたりヨウ素の生産を支え、ヨウ素の海外輸出に貢献した。

### はじめに

1811年頃フランスの化学者ベルナール・クルトアは、父の工場で海藻灰の浸出液から火薬の原料である硝石（硝酸カリウム）を作る手伝いをしていた。ある日、浸出液を銅鍋で濃縮した後、不純物を取り除くために濃硫酸を加えたところ、紫色の煙が立ち上り、冷やされた煙は黒紫色の鱗片状の結晶となった。1813年には、この結晶は塩素に似た性質の新元素だということが明らかになりギリシャ語の紫色に因んでイオド（iode：仏語）＝ヨウ素と名付けられた。1814年にはフランスの北西部ブルターニュ地方でヨウ素の製造が始まった。日本でも1887年頃から海藻を原料としたヨウ素の生産が千葉県房総半島を中心に行われるようになった。しかし、1867年にチリで始まった硝石を原料としたヨウ素の生産によって海藻を原料としたヨウ素の生産は次第に衰退していった。

### 天然ガスかん水を原料としたヨウ素製造

1933年、相生工業(株)（現(株)合同資源）の三増春次郎は、大河内正敏博士（理化学研究所第3代所長）の助言を受け、京都帝国大学の佐々木申二教授の研究

かいほう・たつお

(株)合同資源 技術顧問

【経歴】1976年大阪大学大学院修士課程修了。三井東圧化学(株)（現三井化学）入社、79～82年マサチューセッツ工科大学客員研究員、2001～03年千葉大学客員教授、関東天然瓦斯開発(株)理事、日本天然ガス(株)取締役を経て15年より現職。理学博士・技術士（化学部門）。ヨウ素学会副会長。

【連絡先】E-mail: t.kaiho@godoshigen.co.jp

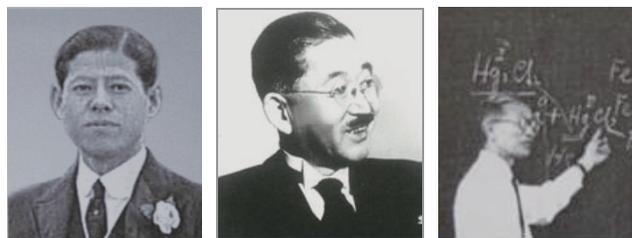


写真1 左から三増春次郎、大河内正敏博士、佐々木申二教授

室に千葉県で産出する天然ガスかん水<sup>\*1</sup>（ヨウ化物イオン含有量110～120mg/L）を原料とするヨウ素製造技術の開発を依頼した（写真1）。同研究室では、当時比較的容易に入手できた硫酸銅と硫酸鉄によりヨウ素を製造する「銅法」の開発に成功した。相生工業(株)は、この製造法に基づき、1934年に千葉県夷隅郡上瀑村（現大多喜町）にヨウ素工場の建設を開始し、1935年、日本で初めて、天然ガスかん水を原料とするヨウ素の量産化に成功した。さらに1935年4月には三増春次郎の名義で特許「ヨウ化銅より純粋なるヨウ素を採取する方法」（特許番号117272）を取得した。

その後、天然ガスかん水を原料とするヨウ素生産は房総半島各地に広がり、九十九里地域（図1）は世界でも有数のヨウ素生産地となった。ヨウ素の「銅法」は、1960年代に「ブローアウト法」や



図1 ヨウ素生産地

\*1：メタンガスとヨウ化物イオンを含有する塩化ナトリウム濃度約3%の塩水

「イオン交換樹脂法」に転換され、その後これらの方法が主流となるまで約40年間にわたりヨウ素の生産を支え、ヨウ素の海外輸出に貢献した。

以上のとおり、相生工業(株)が建設した国内初の本格的ヨウ素製造工場は、日本のヨウ素産業の礎となった<sup>1)</sup>。

### ヨウ素製造法の変遷

ヨウ素の原料が、海藻から天然ガスかん水に変わってから、「銅法」、「デンブン法」、「溶媒抽出法」、「活性炭吸着法」など(表1)の様々な方法が開発された。

相生工業が開発した「銅法」では、当時比較的入手しやすかった硫酸銅(II)と硫酸鉄(II)の酸化還元反応によって生成する1価の銅とヨウ化ナトリウムが反応し、不溶性のヨウ化銅(I)が生成する。天然ガスかん水には高濃度の重炭酸イオン(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)が含まれていることから後述のように反応が進行する。このように「銅法」ではHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>の存在を巧みに利用したヨウ素の製造法である。続いてヨウ化銅(I)は高温(300℃)での酸化反応によりヨウ素と酸化銅(II)に変換される。

表1 ヨウ素の製造法

製造法	会社名	現会社名	製造開始(年)
銅法	相生工業	合同資源	1935
デンブン法	天然瓦斯化学工業	関東天然瓦斯開発	1938
溶媒抽出法	日本天然瓦斯興業	日本天然ガス	1940
活性炭吸着法	伊勢化学工業	同左	1950
ブローアウト法	伊勢化学工業	同左	1961
イオン交換樹脂法	日本天然瓦斯興業	日本天然ガス	1963

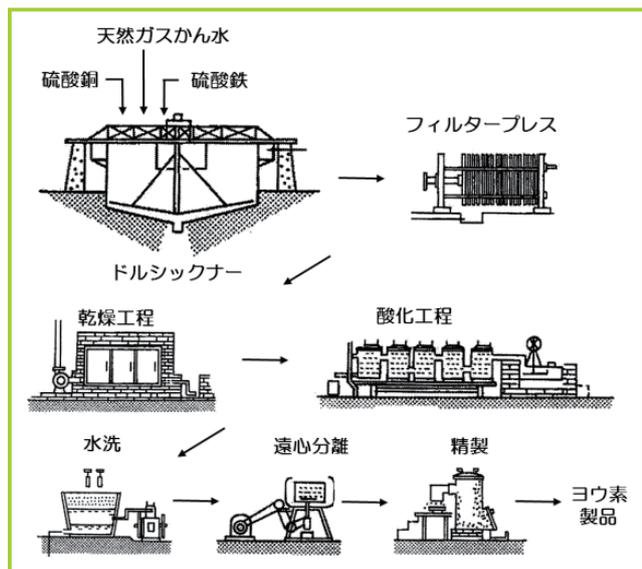
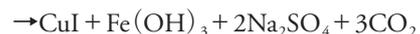


図2 初期の銅法ヨウ素製造工程



写真2 化学遺産・ドルシクナー

沈殿反応： $\text{NaI} + \text{CuSO}_4 + \text{FeSO}_4 + 3\text{NaHCO}_3$



酸化反応： $2\text{CuI} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO} + \text{I}_2$

図2に操業当初の「銅法」によるヨウ素の製造工程を示す。この中でドルシクナー<sup>\*2</sup>は反応装置であるとともに、ヨウ化銅の沈殿濃縮装置として「銅法」の中核を成す設備である。千葉県大多喜町の工場跡地に残る創業当時のドルシクナー(直径10m、深さ3.5m)は、天然ガスかん水からヨウ素を得る設備として現存する最古のものである(写真2, 3)<sup>2)</sup>。



写真3 化学遺産・ドルシクナー

### ヨウ素製造法の変遷

現在ではヨウ素の製造法は、ブローアウト法とイオン交換樹脂法が主流となっており、ヨウ素製造プラントは図1のように茂原市を中心にして外房地域に偏在している。

#### ブローアウト法

「ブローアウト法」(図3)は、ヨウ素の気化しやすい特性を利用した方法で、高水温のかん水処理に適している。かん水に酸化剤を加えヨウ素を遊離させ、そのかん水を放散塔内で下から吹き込んだ空気でヨウ素を気散させ、このヨウ素ガスを吸収液(亜硫酸ガス溶液あるいは重亜硫酸ナトリウム)でヨウ化物イオンに還元すると同時に濃縮する。吸収液中のヨウ化物イオンを、塩素あるいは次亜塩素酸ナトリウムで再度酸化すると、ヨウ素は比重が大きく泥状物として析出する。泥状ヨウ素は、溶融分離器で加熱溶融すると、比重が大きいヨウ素は下層にくるため水分と分離でき

\*2: 米国 Dorr 氏が考案した沈降型固液分離槽

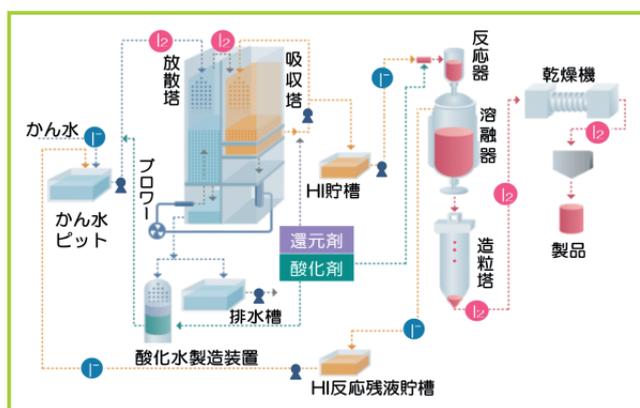


図3 ブローアウト法

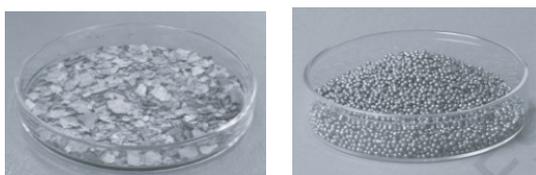


写真4 ヨウ素製品のフレーク(左), プリル(右)

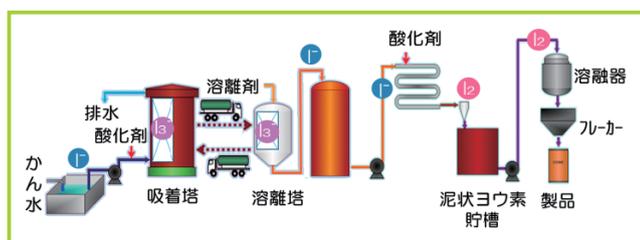


図4 イオン交換樹脂法

る。最後にヨウ素を溶融し、フレーカーで固化粉碎しフレーク状(写真4左)とするか、あるいは落下式造粒塔でプリルと呼ばれる小粒径の粒状ヨウ素製品とする(写真4右)。現在、国内のメーカーのほとんどが、このブローアウト法を採用している。

#### イオン交換樹脂法

千葉県白子町の日本天然ガス(株)で開発された「イオン交換樹脂法」(図4)は、酸化剤によりヨウ化物イオンを部分的に酸化し、ポリヨウ化物イオン( $I_3^-$ )の状態にし、陰イオン交換樹脂に接触させて吸着採取するものである。溶離工程を経て、「ブローアウト法」と同様の精製工程により製品が製造される(図4)。

#### ヨウ素製品容器の変遷

ヨウ素は融点113.7℃の結晶で昇華性がある。また、ヨウ素は腐食性が高く、比重が4.93と非常に重い元素である。そのため製品の包装容器の選定には苦勞したようである。操業当初は、ガラスや陶器(写真5左)が用いられたが、内容物が重いことからより軽い包装



写真5 陶器製容器(参考)(左), 化学遺産・木製容器(中), 現在の容器(右)

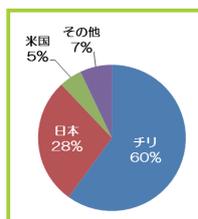


図5 ヨウ素の生産量

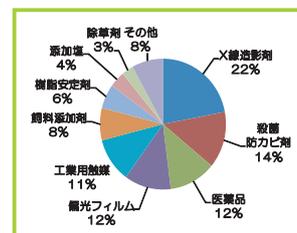


図6 ヨウ素の用途

容器が求められた。その結果1950~1960年頃には木製の樽(写真5中, 50 kg 製品用)が用いられた。その後、包装容器のさらなる軽量化が進み、現在ではヨウ素の遮蔽性がある塩素系フィルム製の内袋と紙製のファイバードラム(写真5右)が製品の梱包に用いられている。

#### 現在のヨウ素の生産

日本では、ヨウ素は、天然ガスとともに汲み上げられる地下かん水から製造されるが、かん水の汲み上げによる地盤沈下への配慮から生産量が制限されている。一方、チリでは、ヨウ素はアタカマ砂漠などで、チリ硝石からヨウ素酸塩を溶出させて製造される。砂漠地帯での水の調達は難しく生産には限りがある。このような状況から、ヨウ素の急激な増産は困難である。2013年の統計ではチリのヨウ素生産量は20000 t/年、日本の生産量が9500 t/年で、その比率は図5のとおり、チリが60%、日本が28%、その他の国(米国、インドネシア、ロシア、アゼルバイジャンなど)で10%余りとなっている。ヨウ素の用途はX線造影剤、殺菌・防かび剤、偏光フィルム、樹脂安定剤など(図6)と幅広く、我々の生活に欠かせない元素である。日本はこのような貴重な元素・ヨウ素の世界需要の約1/3を供給する重要な役割を担っている<sup>3)</sup>。

- 1) 合同資源 HP>会社概要>沿革, <http://www.godoshigen.co.jp/company/history.html>
- 2) 合同資源産業株式会社75年史, 地下資源と共に生きる, 2009年10月。
- 3) 海宝龍夫, “トコトンやさしいヨウ素の本”, 日刊工業新聞社, 2015年6月。