

水素とヨウ素 ～新エネルギーとそのにない手～

福田 理 (燃料部)

1. ま え が き

鉱・工業の面に重点をおいて 筆者が本誌(199号 1971年)上でヨウ素に関する当時の知識の概要を紹介してから 早くも5年以上を経過してしまった。しかし最近になって知ったことであるが その少し前から ヨウ素の用途に画期的なものが加えられようとしていたのである。それは 水素の製造プロセスに ヨウ素を媒介とするものが この頃からクローズ・アップされてきたことを意味する。すなわち この頃から ヨウ素は新エネルギーのにない手としても注目され始めたのである。本稿はこの観点に立ってヨウ素を見直した結果の概要をとりまとめたものであり 上記の拙稿「わが国のヨード資源」の続編をなすものである。

2. エネルギーの新分類と水素

本論に入る前に エネルギー源としての水素の重要性を改めて理解し直していただくために 著者によるエネルギーの新分類について述べることを お許しいただきたい。

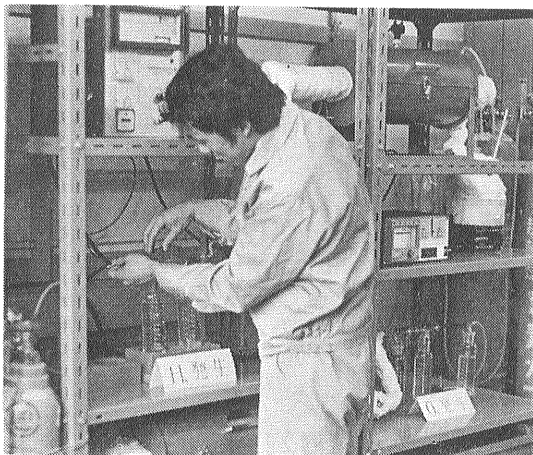
一般に 一次エネルギーは 水力 原子力 石炭 石油 天然ガス 地熱 およびその他の7つに分類されている。もちろん これはエネルギー源による分類である。ここに提唱しようとする新しい分類は それを使うことが 地球上の自然のサイクルに矛盾するかどうか

を基準とするものである。これによって 上に述べた現在一般に行なわれている分類を再編成すると 原子力 石炭 石油 天然ガス およびその他の一部が自然のサイクルに矛盾する部類に入り 矛盾しないものは 水力 地熱 およびその他の一部(太陽エネルギー等)だけである。

ついでに述べておくと 自然のサイクルに矛盾するエネルギーの最たるものは 原子力である。原子力というと 放射性廃棄物や放射能もれの害だけが強調されているが 原子力の本当のこわさは それが自然のサイクルに矛盾するところにある。核融合が可能になれば エネルギーそのものは安価になるであろうが エネルギーの大半を原子に依存するようになった場合の地球に果して人類が永遠に生存できるであろうか。放射性廃棄物や放射能もれの害とちがって 自然のサイクルの破壊による害が目立つようになるまでには かなりの時間がかかるであろうし 気がついた時にはどうにもならなくなっているであろうところに 原子力の本当のこわさがある。そうはいっても 自然のサイクルに矛盾しないエネルギーが安価に使えるようになるまでのつなぎとして 原子力は必要なエネルギーの1つである。つまり 当面のエネルギー需要に対応するために行なわれなければならないエネルギーの多様化の一環としてのみ 原子力は存在価値を主張し得るのである。

水力と地熱を除くと 実用化の目途がある程度についている自然のサイクルに矛盾しないエネルギーとしては 水素 生物学的人造メタン および太陽エネルギーの3つがあるだけである。もっとも 太陽エネルギーは他のエネルギー——たとえば 水力 生物学的人造メタン および水素等——と複雑にからんでおり 無形の原材料としての色彩が濃い。

ところで ヨウ素をエネルギーのにない手たらしめたのは水素である。石炭・石油・天然ガスといった化石燃料が使えなくなる将来のことを考えると 生物学的人造メタンも天然の二酸化炭素(炭酸ガス)と深いかわり合いをもってくるのであるが それについては稿を改めて述べることにし ここでは水素エネルギーとのかわり合いにおけるヨウ素に的をしぼることにしよう。



写真① カルシウム-ヨウ素系サイクル実験装置。反応式の(2)から(4)までがこの写真に含まれる。発生した水素の確認はガスフロマトグラフによって行なわれており 写真はそのための試料を注射器で採取しているところである。

3. 水素エネルギー開発の意義

水素エネルギーの特徴を理解するには 地球上の生物の生活サイクルに対する認識を深める必要がある。まず 植物は太陽エネルギーの力で水を酸素と水素に分けている。酸素は大気中に放出され 水素と空気中の二酸化炭素から有機物が作られる。これが光合成である。光合成で作られた有機物が酸化されると 再び水と二酸化炭素が生ずる。これから光合成に戻るのが植物の生活サイクルである。われわれ人類を含む動物の生活は植物を食糧とし また植物を食糧とする他の動物を食糧とすることによって支えられている。動物の排泄物や遺体が再び植物によって利用されていることも よく知られているとおりである。

このような自然界のサイクルを考えてみると 太陽エネルギーによる水の分解がその基本になっている。この自然界のサイクルの中で人類が生活をしている限りでは 何の問題もない。ところが 生活程度の向上に伴い それを支える資源・エネルギーは かなり前から自然界のサイクルの枠内では持ちこたえられなくなってしまった。工業が興ったのはこれによるところが大きい。したがって 工業の大きな目的の1つは もともと自然のサイクルの人工化でなければならなかったのである。しかし これには非常に高度な技術が要求されるのと人間のエゴ・人間の集団のエゴのため これまでの工業技術は自然のサイクルの破壊を指向してきた といわざるを得ない。

現在ひろく行なわれている水素の製造法の研究は 自然のサイクルの人工化を指向して進められている。次にこれについて簡単に説明しておこう。

液体の水1モルを分解して1モルの水素を得るには 68キロカロリーもの大きなエネルギーが必要である。このエネルギーには 熱で受けもたれる部分と その他のエネルギーで受けもたれる部分とがある。後者はギブス・エネルギーと呼ばれるもので 機械エネルギーのほか 光・電気・放射線などのエネルギー および化学エネルギーといった質の高いものが含まれる。水を分解する際に必要な熱エネルギーとギブス・エネルギーとの割合は温度によって異なり 常温ではおよそ85%がギブス・エネルギーでないと 水の分解は起こらない。これまで電気分解がひろく行なわれてきた理由はここにある。しかし 3,500°C以上の高温になるとギブス・エネルギーなしでも 水の分解が起こる。そして 温度が高くなるほど効率がよくなる。だがこのような高温は 扱いが非常に難しく 容器の材料が大きな壁になる。このような関係から エネルギー技

術で1,000°C以上の温度を使っているものはほとんどなく 高温ガスタービンでも数100°Cである。

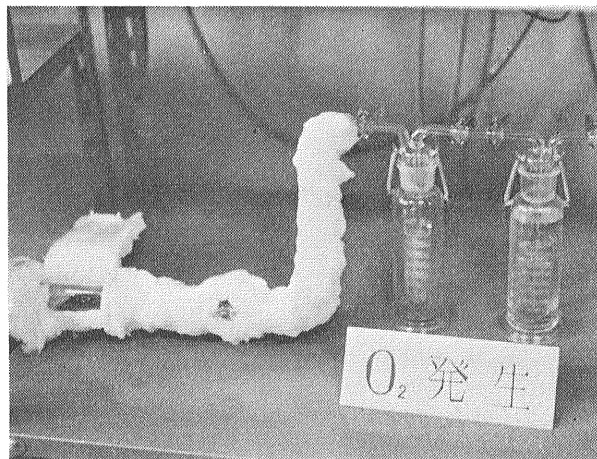
ところで 先に述べたように 植物は常温で水の分解を行なっている。これにならって 常温にはほど遠いが1,000°C以下のできるだけ低い温度で水を分解しようとしているのが 現在の水素製造法の研究目標である。水素エネルギー開発の意義はここにある。現在行なわれているのは いくつかの化学反応を組合せてやる方法であって 添加する化学物質はくり返し使えるが 化学反応を進行させるためには 熱エネルギーや光エネルギーを補給してやる必要がある。

4. 水素の製造プロセス

京都大学工学部の吉沢四郎教授によれば 表1および表2に示すように 現在までに発表されたおもな水素の製造プロセスには 熱分解によるものが12 そして 電解 熱・光分解のくみ合せによるものが7つある。これらの中には 化学物質としてヨウ素を含むものが4つあるが そのうち3つまでがわが国で開発されたプロセスである。以上はおもなプロセスについての話であるが 水素の製造に使われる化学物質の組合せについての提案は これまでに数10例に達する。

5. 熱分解による水素の製造プロセス

このプロセスを考案したのは イタリアとスイスの国境近くにあるヨーロッパ原子力共同体(ユラトム)イストラ研究所のド・ベニとマルケッティである。すなわち 1969年頃から 彼らは 原子力の応用として 水をダイレクトに分解する代りに 1,000°C止りの温度において 何段階かに分けて分解するプロセスを考え出したのである。これは 高価な電力 危険な放射線 あるいは超高温を必要としない画期的なものである。この



写真② カルシウム・ヨウ素系サイクル実験装置の一部。反応式の(2)の部分で 断熱縮の一部はいりであるところに見えるのが 回収されたヨウ素の結晶である。

表 1

熱 分 解 に よ る 水 素 の 製 造 プ ロ セ ス

プロセス名	友 応 式	熱効率	備 考
Mark 1	$\begin{aligned} \text{CaBr}_2(\text{固}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{気}) &\xrightarrow{780^\circ\text{C}} \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{固}) + 2\text{HBr}(\text{気}) \\ 2\text{HBr}(\text{水溶液}) + \text{Hg}(\text{液}) &\xrightarrow{200^\circ\text{C}} \text{HgBr}_2(\text{固}) + \text{H}_2(\text{気}) \\ \text{HgBr}_2(\text{水溶液}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{水溶液}) &\xrightarrow{200^\circ\text{C}} \\ &\text{CaBr}_2(\text{水溶液}) + \text{HgO}(\text{固}) + \text{H}_2\text{O}(\text{液}) \\ \text{HgO}(\text{固}) &\xrightarrow{660^\circ\text{C}} \text{Hg}(\text{気}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{気}) \end{aligned}$	52%	水銀を利用する点問題がある Euraton の Ispra 研究所で最初に提案されたプロセスである。その後 同研究所では Mark 9 まで発表している
Mark 7	$\begin{aligned} 6\text{FeCl}_2(\text{固}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{気}) &\xrightarrow{650^\circ\text{C}} 2\text{Fe}_2\text{O}_4(\text{固}) + \\ &12\text{HCl}(\text{気}) + 2\text{H}_2(\text{気}) \\ 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{固}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{気}) &\xrightarrow{350^\circ\text{C}} 3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{固}) \\ 3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{固}) + 18\text{HCl}(\text{気}) &\xrightarrow{120^\circ\text{C}} 6\text{FeCl}_3(\text{固}) + 9\text{H}_2\text{O}(\text{気}) \\ 6\text{FeCl}_3(\text{固}) &\xrightarrow{420^\circ\text{C}} 6\text{FeCl}_2(\text{固}) + 3\text{Cl}_2(\text{気}) \\ 3\text{Cl}_2(\text{気}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{気}) &\xrightarrow{800^\circ\text{C}} 6\text{HCl}(\text{気}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{気}) \end{aligned}$	45%	安価な鉄と塩素を用いる点有利だが プロセスが複雑となる点不利
Mark 9	$\begin{aligned} 6\text{FeCl}_2(\text{固}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{気}) &\xrightarrow{650^\circ\text{C}} 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{固}) + \\ &12\text{HCl}(\text{気}) + 2\text{H}_2(\text{気}) \\ 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{固}) + 3\text{Cl}_2(\text{気}) + 12\text{HCl}(\text{気}) &\xrightarrow{150\sim 200^\circ\text{C}} \\ &6\text{FeCl}_3(\text{固}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{気}) + \text{O}_2(\text{気}) \\ 6\text{FeCl}_3(\text{固}) &\xrightarrow{420^\circ\text{C}} 6\text{FeCl}_2(\text{固}) + 3\text{Cl}_2(\text{気}) \end{aligned}$	36%	熱効率が小さい点に問題がある。また 反応が期待通り進みにくい
GE	$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}(\text{気}) + \text{Cl}_2(\text{気}) &\xrightarrow{730^\circ\text{C}} 2\text{HCl}(\text{気}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{気}) \\ 2\text{VCl}_2(\text{固}) + 2\text{HCl}(\text{気}) &\xrightarrow{25^\circ\text{C}} 2\text{VCl}_3(\text{固}) + \text{H}_2(\text{気}) \\ 4\text{VCl}_3(\text{固}) &\xrightarrow{730^\circ\text{C}} 2\text{VCl}_4(\text{気}) + 2\text{VCl}_2(\text{固}) \\ 2\text{VCl}_4(\text{液}) &\xrightarrow{25^\circ\text{C}} 2\text{VCl}_3(\text{固}) + \text{Cl}_2(\text{気}) \end{aligned}$		サイクルの作業温度を高温と低温とにわけたのが特徴である
GE-Agnes	$\begin{aligned} 3\text{FeCl}_2(\text{固}) + \text{H}_2\text{O}(\text{気}) &\xrightarrow{450\sim 750^\circ\text{C}} \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{固}) + 6\text{HCl}(\text{気}) + \text{H}_2(\text{気}) \\ \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{固}) + 8\text{HCl}(\text{水溶液}) &\xrightarrow{100^\circ\text{C}} \text{FeCl}_2(\text{水溶液}) \\ &+ 2\text{FeCl}_3(\text{水溶液}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{液}) \\ 2\text{FeCl}_3(\text{固}) &\xrightarrow{300^\circ\text{C}} 2\text{FeCl}_2(\text{固}) + \text{Cl}_2(\text{気}) \\ \text{Cl}_2(\text{気}) + \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{水溶液}) &\xrightarrow{50\sim 90^\circ\text{C}} \\ &\text{MgCl}_2(\text{水溶液}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{気}) + \text{H}_2\text{O}(\text{液}) \\ \text{MgCl}_2(\text{固}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{気}) &\xrightarrow{350^\circ\text{C}} \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{固}) + 2\text{HCl}(\text{気}) \end{aligned}$		最後の2つの反応は 800°Cの高温が得られると Cl ₂ (気)+H ₂ O(気) → 2HCl(気) と単純化される 鉄 塩素 マグネシウムを用い しかも比較的低温で操作できる点が特徴
IGT C-5	$\begin{aligned} \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{固}) + 3\text{SO}_2(\text{気}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{液}) &\xrightarrow{125^\circ\text{C}} 3\text{FeSO}_4(\text{固}) + 2\text{H}_2(\text{気}) \\ 3\text{FeSO}_4(\text{固}) &\xrightarrow{725^\circ\text{C}} \frac{3}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{固}) + \frac{3}{2}\text{SO}_2(\text{気}) + \frac{3}{2}\text{SO}_3(\text{気}) \\ \frac{3}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{固}) + \frac{1}{2}\text{SO}_2(\text{気}) &\xrightarrow{925^\circ\text{C}} \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{固}) + \frac{1}{2}\text{SO}_3(\text{気}) \\ 2\text{SO}_3(\text{気}) &\xrightarrow{925^\circ\text{C}} 2\text{SO}_2(\text{気}) + \text{O}_2(\text{気}) \end{aligned}$	48%	鉄 イオウを用いる系で 全圧1気圧で操作される
IGT A-2	$\begin{aligned} 3\text{Fe}(\text{固}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{液}) &\xrightarrow{500^\circ\text{C}} \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{固}) + 4\text{H}_2(\text{気}) \\ \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{固}) + \frac{9}{2}\text{Cl}_2(\text{気}) &\xrightarrow{1000^\circ\text{C}} 3\text{FeCl}_3(\text{固}) + 2\text{O}_2(\text{気}) \\ 3\text{FeCl}_3(\text{固}) &\xrightarrow{350^\circ\text{C}} 3\text{FeCl}_2(\text{固}) + \frac{3}{2}\text{Cl}_2(\text{気}) \\ 2\text{FeCl}_2(\text{固}) + 3\text{H}_2(\text{気}) &\xrightarrow{1000^\circ\text{C}} 3\text{Fe}(\text{固}) + 6\text{HCl}(\text{気}) \\ 6\text{HCl}(\text{気}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{気}) &\xrightarrow{500^\circ\text{C}} 3\text{Cl}_2(\text{気}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{気}) \end{aligned}$	26%	
東 工 試	$\begin{aligned} 6\text{CaO} + 6\text{I}_2 &\xrightarrow{20\sim 30^\circ\text{C}} \text{Ca}(\text{IO}_3)_2 + 5\text{CaI}_2 \\ \text{Ca}(\text{IO}_3)_2 &\xrightarrow{550\sim 700^\circ\text{C}} \text{CaO} + \text{I}_2 + \frac{5}{2}\text{O}_2 \\ 5\text{CaI}_2 + 5\text{H}_2\text{O} &\longrightarrow 5\text{CaO} + 10\text{HI} \\ 10\text{HI} &\longrightarrow 5\text{H}_2 + 5\text{I}_2 \end{aligned}$		Ca(OH) ₂ のスラリー中での I ₂ の酸化還元を利用した反応を中心に組立てたサイクル。生成物の濃縮と分離法が効率を左右する。Ca を一部 Ba におきかえたサイクルも可能

大工試	$2\text{NH}_4\text{I} \longrightarrow 2\text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{I}_2$ $\text{BaCO}_3 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{BaI}_2 + \text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ $\text{BaI}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{BaCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{I}$	水溶液中での BaI_2 NH_3 CO_2 の反応を基本とした3段サイクル. 反応の高能率化 生成物の分離法が今後の課題で 2・3の変法についても検討中
Archen 大 (西ドイツ)	$4\text{H}_2\text{S} \longrightarrow 4\text{H}_2 + 2\text{S}_2$ $6\text{MnSO}_4 \longrightarrow 2\text{O}_2 + 6\text{SO}_2 + 2\text{Mn}_3\text{O}_4$ $2\text{SO}_2 + 2\text{Mn}_3\text{O}_4 \longrightarrow 4\text{MnO} + 2\text{MnSO}_4$ $2\text{S}_2 + 4\text{MnO} \longrightarrow 3\text{MnS} + \text{MnSO}_4$ $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{SO}_2 + 3\text{MnS} \longrightarrow 4\text{H}_2\text{S} + 3\text{MnSO}_4$	
Iulich 研 (西ドイツ)	$\text{M}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \text{M}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2$ $\text{M}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{850^\circ\text{C}} \text{M}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	1段の反応は 40~50気圧 M は Co, Cd, Zn, Ni, Mn など
Jspra の I ₂ -SO ₂ 系	$2\text{NH}_4\text{I} \xrightarrow{500\sim 700^\circ\text{C}} 2\text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{I}_2$ $\text{I}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 \xrightarrow{0\sim 50^\circ\text{C}} 2\text{NH}_4\text{I} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{400^\circ\text{C}} 2\text{NaHSO}_4 + 2\text{NH}_3$ $2\text{NaHSO}_4 \xrightarrow{400^\circ\text{C}} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 \xrightarrow{450^\circ\text{C}} \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ $\text{SO}_3 \xrightarrow{800^\circ\text{C}} \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	

(吉沢四郎による)

表2 電解熱・光分解の組み合わせによる水素製造のプロセス

プロセス	反応式	プロセス	反応式	
Hallett Air Products	$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{700^\circ\text{C}} 2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ $2\text{HCl} \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ (電解)	Ispra	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2$ (電解) $\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{900^\circ\text{C}} \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2$ (電解) $\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{800^\circ\text{C}} \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_3 \xrightarrow{800^\circ\text{C}} \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{25^\circ\text{C}} \text{H}_2\text{SO}_3$	
	$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{700^\circ\text{C}} 2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ $2\text{Hg} + 2\text{HCl} \xrightarrow{300^\circ\text{C}} 2\text{HgCl} + \text{H}_2$ $2\text{HgCl} \xrightarrow{500^\circ\text{C}} 2\text{Hg} + \text{Cl}_2$ (電解)		横 浜 Mark 3	$2\text{FeSO}_4 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ $+ 2\text{HI}$ (光分解) $2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ (光分解) $2\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \xrightarrow{400^\circ\text{C}} 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$
	$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{700^\circ\text{C}} 2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ $2\text{HCl} + 2\text{FeCl}_2 \xrightarrow{200^\circ\text{C}} 2\text{FeCl}_3 + \text{H}_2$ (電解) $2\text{FeCl}_3 + 2\text{NO} \xrightarrow{176^\circ\text{C}} 2\text{FeCl}_2 + \text{NOCl}$ $2\text{NOCl} \xrightarrow{150^\circ\text{C}} 2\text{NO} + \text{Cl}_2$			京 大 (吉沢 竹原)
	$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{700^\circ\text{C}} 2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ $2\text{HCl} + 2\text{CuCl} \xrightarrow{200^\circ\text{C}} 2\text{CuCl} + \text{H}_2$ (電解) $2\text{CuCl}_2 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} 2\text{CuCl} + \text{Cl}_2$			

(吉沢四郎による)

プロセスを一般的に説明すると 次のようになる。

水に A・B の両物質をまぜて ある温度で加熱すると水の水素は A という物質を化合して AH_2 という物質となり また 酸素は B という物質と化合して BO という物質となる。こうしてできた AH_2 という物質と BO という物質とを分離し AH_2 という物質をある温度で分解して水素を採取し A は元へ戻してやる。同様に BO という物質を熱分解して酸素を採取し B は元へ戻してやる。すなわち A・B 両物質は消費されないうで システムの中を循環するだけである。したがっ

て 原料の消耗も汚染もなく 水と熱エネルギーを補給してやれば 水素と酸素が永久に出てくるわけである。

6. カルシウム-ヨウ素系サイクル

熱化学的水素製造とも呼ばれている熱分解による水素製造プロセスの研究は 1969年以後 先進諸国でひろく行なわれ これに使われる物質の組合せについて 多くの提案がなされている。わが国でもっとも注目されているのは 工業技術院東京工業試験所の藤井欽二郎・近藤和吉・水田 進の3氏によって提案された 標記のカル

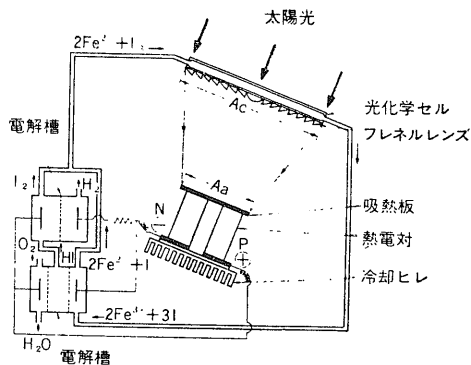
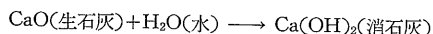


図1 ヨコハマ・マーク4の模式図(太田時男による)

それぞれ固相 水溶液相 および気相の状態にあることを示している。また このサイクルが現在必要としている最高温度(800°C)は 現在のエネルギー技術で使われている温度の範囲内にあり かつ 現在開発が進められている高温ガス炉でも得られる温度である。

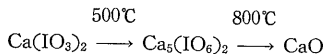
実際には このプロセスは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の懸濁水溶液の中でのヨウ素の酸化・還元反応を中心として組立てられたサイクルである。よく知られているように 新しく焼いた生石灰 [CaO] に水をたらすと シューという音を発して激しく反応し 発熱してふくれて 粉状の消石灰 [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] となる。



したがって このことを考慮しても 反応(1)の式の両辺に 何らかの形で H_2O が入るだけである。この式が CaO と I_2 との反応として示されている理由はここにある。

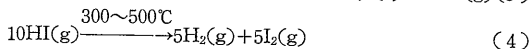
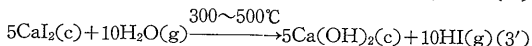
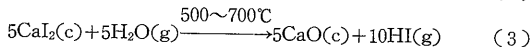
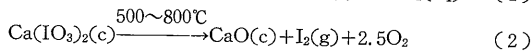
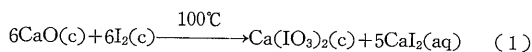
反応(1): CaO の懸濁水溶液は 100°C 以下で 固体ヨウ素と急速に反応し $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ の沈澱と CaI の水溶液とを生成する。 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ の水に対する溶解度は 0.12g/100g H_2O しかなく CaI_2 の 182g/100g H_2O に比べて はるかに小さいので $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ の沈澱は 汙過によって 水溶液から簡単に分離される。 汙液の方からは蒸発・乾固によって 固体の CaI_2 が得られる。

反応(2): $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ は 次の式のように 2段階で分離して ヨウ素の蒸気と酸素を発生する。

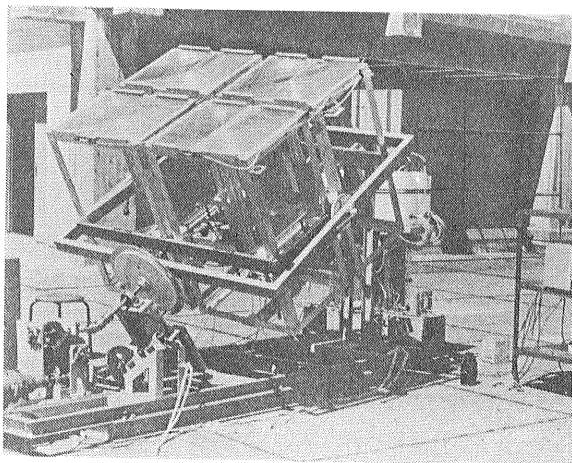


ルシウム-ヨウ素系サイクルである。次に 昭和50年 11月13日に行なわれた東京工業試験所研究成果発表会において配布された資料(上記の3氏のほか熊谷俊弥の連名)に基づいて このサイクルの概要を説明しよう。

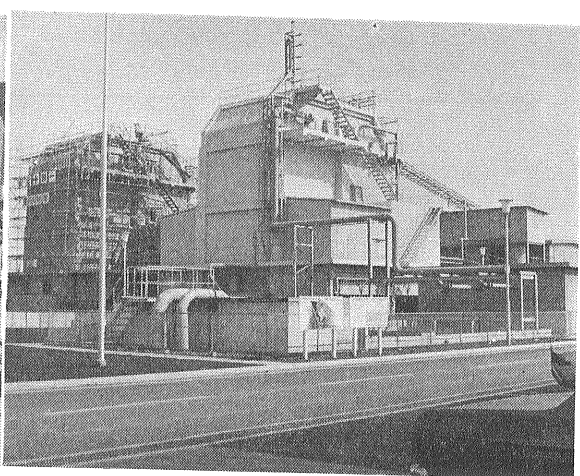
このサイクルは ヨウ素の酸化-還元反応 その反応生成物であるヨウ素酸カルシウムの低溶解度 およびヨウ素の昇華性に着目して考え出されたもので 以下のよな4段階の反応とされている。



上の諸式の分子式の後に付された c, aq および g は

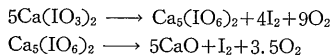


写真③ ヨコハマ・マーク5(吉沢四郎による)



写真④ 建設中のヨウ素製造工場(伊勢化学工業(株)佐土原工場 宮崎県 昭和50年9月 完成)

上の反応をくわしく書くと 次のようになる。



上の2つの式の左辺同志・右辺同志を加えて 両辺に共通な項を消去すると 次のようになる。



先に示した反応(2)の式は この式の両辺を5で割ったものにほかならない。

反応(3)： 熱力学的な考察から この反応は進行しにくいものと考えられていたが 実験の結果 CaI_2 の粉末が水蒸気流の中で加水分解を起し CaO を生成するとともに HI 蒸気を発生することが認められている。すなわち CaO の生成は X線回折によって また HI の発生はガスクロマトグラフによって確認された。

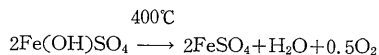
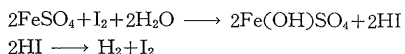
反応(4)： HI は 600°K で19% 800°K で25% また $1,000^\circ\text{K}$ で29%解離する。この反応では混合ガス (H_2 , I_2 , HI , H_2O) の分離が問題となるが 反応系を急冷することによって ヨウ素蒸気を固化して除去し 平衡を移動させて 転化率を高めるような方法が可能である。

7. ヨコハマ方式

京都大学の吉沢教授によって これはいろいろな分解方法の組み合わせによるプロセスの中に分類されているが 光化学反応を中心にして考案されたものである。

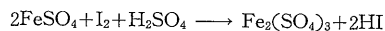
すなわち 横浜国立大学の太田時男教授を中心とするグループは 熱の代りに太陽光を使って 温度を 250°C 程度に押えた状態で水を分解し 水素を得ることについて研究していたが 昭和48(1973)年秋 新しい光化学反応を中心とする「ヨコハマ・マーク2」として知られたプロセスを発見した。ところが 光化学反応による生成物を分解する際 最高温度を 250°C 程度に押えることはかえって不利なので これを 400°C 程度まで上げるといふ改良が その後に行なわれている。これが「ヨコハマ・マーク3」と呼ばれているプロセスである。

このプロセスを化学方程式で示すと 次のようになる。



上の3反応のうち 初めの2反応はもちろん光分解そして最後の反応だけが熱分解である。

カルシウム-ヨウ素系サイクルの場合と同様に 「ヨコハマ方式」の問題点も 反応生成物の分離にある。最近 太田教授のグループが開発した光化学反応は



という式で示されるもので 右辺の2つの物質を分離するのに電気分解を応用するプロセスが研究されている。太陽光を利用する場合 波長が5,800オングストロームより短い光は 光化学反応でほとんど使われてしまっているから 使えるのは残りの波長の長い光だけである。平たい光化学セルをおき それに太陽光を当てて そこで光化学反応を起こさせ そのすぐ裏にフレネル・レンズをあて 残りの光を集めて電気を起こさせ それで反応生成物の分離を行なうのが「ヨコハマ・マーク4」と呼ばれるプロセスで 動く部分がまったくない静止発電をとり入れているのが このプロセスの特徴である(図1)。直接水を分解するには 理論的な電圧だけで1.23ボルトを必要とし 実際には2ボルト程度の電圧が要求される。しかるに 太田教授のグループが開発したプロセスの電気分解は必要な電圧は せいぜい0.6ボルトである。これをさらに改良し 昨年7月に完成した「ヨコハマ・マーク5」と呼ばれるプロセスでは 非常に僅かな電気での電気分解が行なわれるようになっており 最高条件下で 1時間に 0.1m^3 弱の水素が作れるということである。

8. 水素とヨウ素

カルシウム-ヨウ素系サイクルやヨコハマ方式のように ヨウ素を使った水素製造プロセスでは ある段階で水素とヨウ素とが結びついて HI となるのだから プロセスの1サイクルで1gの水素を作るには 理論上およそ127gのヨウ素が必要である。なぜなら 水素およびヨウ素の原子量の概数は それぞれ1および127であり かつ 同一の条件下における同一の体積の気体は 気体の種類に拘らず 同じ数の分子を含み 両元素とも1分子は2原子からなっている からである。一般的にいえば 質量1の水素を作るには 質量127のヨウ素が要求されるのである。ところで 計算の便宜上 問題のプロセスが年間に10,000回転するとすると 1日当り27.4回転となる。専門家にうかがったところ これ

はに経済的に要求される回転数でもあるから 以下これをもとにして考えることにしよう。また これまでの説明から明らかなように これらのプロセスに出てくるヨウ素は 完全に循環して使えて 少しも減らないのだから われわれは 単位時間 たとえば1年間にある質量の水素を作る施設の建設に必要なヨウ素の質量を求めればよいことになる。この場合 基準となる数字は水素1に対してヨウ素0.0127である。

最近のわが国のエネルギー需要は 1年当り原油換算でおよそ3億klである。水素をエネルギーとして考えると 少なくともこの10分の1程度をになわなければならない。ところで標準状態における水素1m³の総発熱量は3,050kcalである。また 原油1klの総発熱量は9.8×10⁶kcalである。したがって 原油1klの総発熱量に当る総発熱量をもつ水素は 3.213×10⁹m³すなわち287kgつまり0.287tである。ということはわが国の年間のエネルギー需要の10分の1に当る原油3,000万klに代る水素は861万tである。そして1年間にこれだけの水素を作る施設に必要なヨウ素は109,350tである。しかし これは化学当量による理論的な計算値であり 反応を100%進行させるには 通常この2~3割増しが必要とされているから これをおよそ14万tと考えておいても 大きな誤りはないであろう。

9. わが国のヨウ素資源

こうなると まず気がかりなのはわが国のヨウ素資源である。現在 わが国は毎年7,000tものヨウ素を生産しており 世界一のヨウ素工業国であることは 知る人ぞ知るであるが このヨウ素の原料は すべて海成層に胚胎された水溶型ガス鉱床のガス付随水である。つまり ガス付随水の中に高温度のヨウ素が溶けこんでいるのである。著者はこのような鉱床を水溶型ヨウ素—ガス鉱床と呼んでいる。

水溶型ガス鉱床は 中新統 鮮新統 更新統 および完新統の中に広く分布し 胚胎層は 海成層 河口成層 潟成層 湖成層の別を問わない。しかし 水溶型ヨウ素—ガス鉱床がみられるのは 上部中新統 鮮新統 および更新統に属する海成層だけである。つまり水溶型ヨウ素—ガス鉱床は 水溶型ガス鉱床の1種である。しかし ガスの埋蔵量という点からみると 水溶型ガス鉱床の埋蔵量の大半——少なくとも60%程度——は 水溶型ヨウ素—ガス鉱床のそれである。

私どもの試算によれば 水溶型ガス鉱床のガスの原始埋蔵量は 887,252×10⁶m³ であるから 水溶型ヨウ素—ガス鉱床のそれは 少なくとも 532,351×10⁶m³ 程度はあるであろう。平均ガス水比を1.5とすると これだ

けのガスに対応する水は354,901×10⁶klとなる。そしてこの水に含まれるヨウ素の平均濃度を 少な目に見積って 60mg/lとすると 1klの水に含まれるヨウ素は60g 1,000klの水に含まれるヨウ素は60kg 1,000,000klの水に含まれるヨウ素は60tであるから 354,901×10⁶klの水に含まれるヨウ素は 21,294,060t すなわち およそ2,130万tとなる。いわば これが小さ目に見積ったわが国のヨウ素の原始埋蔵量である。

しかし 原始埋蔵量のすべてを回収できるわけではない。一般に 水溶型ガス鉱床の究極可採量は原始埋蔵量の半分とされている。したがって わが国の水溶型ガス鉱床のガスの究極可採量は443,626×10⁶m³ また水溶型ヨウ素—ガス鉱床のそれは266,175.5×10⁶m³ そして後者に対応するヨウ素の質量は 10,647,030t すなわちおよそ1,065万tである。しかし 水1lに含まれるヨウ素60mgのすべてが経済的に回収できるわけではなく 通常10mg程度が水中に残るということであるから 水溶型ヨウ素—ガス鉱床のガスの究極可採量266,175.5×10⁶m³ に対応するヨウ素の究極可採量は 上に求めた質量に5/6を乗じて得られる8,872,525t すなわちおよそ887万tとなる。ところで 1975年末までの水溶型ガス鉱床からのガスの累計生産量は115億m³である。この中に含まれる水溶型ヨウ素—ガス鉱床からの累計生産量は 一応この60%である69億m³としてよからう。これに対応するヨウ素の究極可採量は

$$60t \times \frac{6.9 \times 10^9 + 1.5}{10^6} \times \frac{5}{6} = 230,000t$$

すなわち23万tである。したがって わが国のヨウ素の1976年当初現在の残存究極可採量は8,642,525t すなわちおよそ864万tである。これも 先に述べた究極可採量と同様に もちろん小さ目な見積りである。これだけのヨウ素があると 毎年1,851,430×10⁶kl すなわちおよそ18.5億klもの原油に相当する水素を製造する施設の建設が可能である。この計算方法については8.を参照されたい。とも角 これは非常に大きな数字であるが 計算上そうなるのである。疑問をもたれる読者は みづから計算してみるとよからう。ついでにご紹介しておくと 1974年における世界の原油生産量は3,258,221×10⁶kl すなわちおよそ32億6,000万klであるから わが国のヨウ素の残存究極可採量をもってすれば そのおよそ57%相当のエネルギーを水素でまかなうことができる計算になる。

10. 今後の課題

ここまでまず考えていただきたいのは 世界一といわ

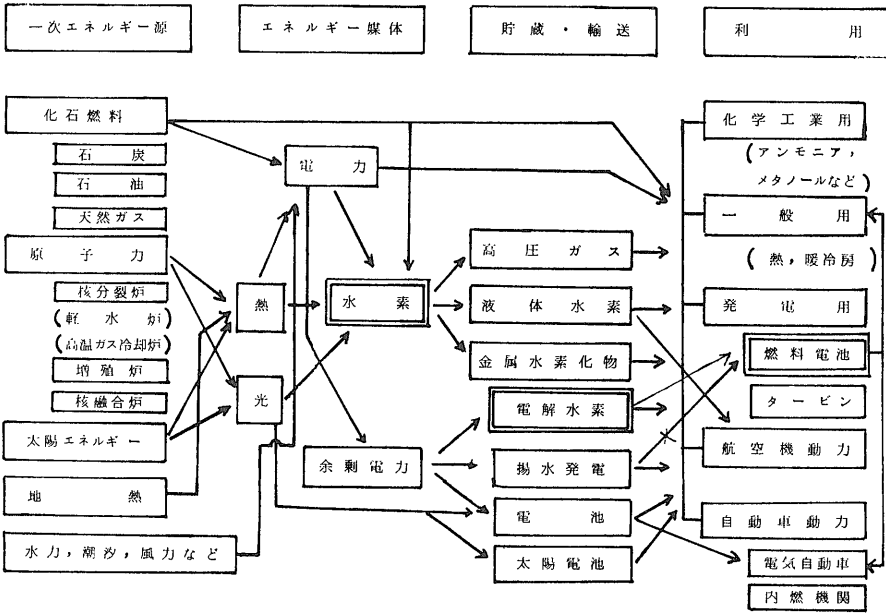


図2 水素エネルギーシステムの系統図 (吉沢四郎による)

れるわが国のヨウ素の年生産量がおよそ7,000tでありその大部分が輸出され 残りの数100tが国内で消費されていて 備蓄がほとんどないことである。現在の年生産量を2倍の14,000tとし 半分の7,000tを備蓄しても原油3,000万klに相当する水素861万tを毎年生産できる施設の建設に必要な14万tに達するには 20年かかる。したがって このまま推移するならば ヨウ素を使った水素の製造プロセス企業化の目途が立った時点で すぐに使えるヨウ素がまったくないという事態が発生することになる。

また 先に算出した昭和51 (1976) 年当初現在のわが国のヨウ素の残存究極可採量にしても 小さな見積りであるといえるだけで 確たる根拠があるわけではない。そこで 国家100年の計を立てるといふ見地からすれば まず 主要な水溶型ヨウ素—ガス鉱床について ヨウ素および天然ガスの残存究極可採量の調査を実施しなければならぬ。さらに わが国はこの方面での先進国であるから このような資源調査に際しては 学術的な面を大いに加味して この種の鉱床の実体ならびに生成過程を明らかにし 世界における水溶型ヨウ素—ガス鉱床の探鉱・開発に指導的な役割りを果たすべきであろう。また このような研究的な調査を行なってこそ 無公害開発の道も開けるのである。

11. あとがき

図2は吉沢教授が示された水素エネルギーシステムの系統図である。本図に示されているように 水素は一

次エネルギーではなく エネルギー媒体であって それを製造するのに必要な一次エネルギー源としては 現在一次エネルギーとされているもののすべてが考えられる。しかし われわれとしては 無公害の一次エネルギーを使う方向に技術開発が行なわれることを期待している。その理想的なものは やはり太陽エネルギーであろう。図2には示されていないが これを電力にかえて使うことも考えられるのであり ヨコハマ方式の一部にそれが使われていることは 先に述べたとおりである。さらに わが国としては ヨウ素のように わが国に豊富な資源を利用するプロセスが望ましいのは いうまでもないことである。この意味から 東京工業試験所のプロセス 横浜方式 それに 本稿では述べなかったが 大阪工業試験所のプロセスに われわれが期待するところはきわめて大きい。水溶型ヨウ素—ガス鉱床という名前は新しくても 私どもが実質的にこの種の鉱床の調査・研究を行なってきた歴史は古く それなりの自負もある。水溶型ヨウ素—ガス鉱床の組織的な調査・研究の必要性がひろく国民に理解され その調査・研究の気運が1日も早く醸成されることを 私どもは心から期待している。図2の右側に示されているように 水素エネルギーの用途はひろく しかも無公害なのだから。図2には示されていないが 宇宙開発はいち早く水素エネルギー時代に入っている。また 水素がジェット機の燃料として使われるのは時間の問題である。水素エネルギー時代は まさに空からやっつてこようとしているのである。