

3. 物質を使い捨てする贅沢

金属は錆び易い

多くの金属元素は酸化されて錆びてゆき、地球上では金属酸化物が大部分の岩石を構成しています。そこで、酸化反応とその逆反応の還元反応について少し考えてみることにしました。酸化反応と還元反応には基本的な2つのことがあります。基本的な第1点は、還元反応は物質を構成する原子に電子が加わり増加する反応であり、酸化反応は物質を構成する原子から電子を出して原子自体は電子の減る反応であることです。酸化される原子と酸化する原子が反応するとき、酸化する原子から酸化される原子へ電子の遣り取りが起こります。つまり、この反応系では酸化される原子の酸化反応と酸化する原子の還元反応が同時に起こることになります。この酸化還元反応の電子の遣り取りを電池という形で利用すれば、化学反応から電気エネルギーを生み出すことになります。また、系内に電気を通すことで強制的に電子の遣り取りを助けてやることにより、酸化還元反応を起こさせることが出来ます。このような反応を電気分解あるいは電気化学反応と呼んでいます。

金属が錆びて金属イオンに変化するときには金属元素は電子を放出するため、酸化・還元反応が電子の遣り取りと定義されていることから、金属元素は酸化されたこととなります。反対に金属イオンから金属になる変化は還元反応となります。さらに、鉄、ニッケル、コバルト、錫、銅などの遷移金属と呼ばれる金属では異なる価数をもつ複数のイオンが安定に存在します。これらのイオンで価数が変化することは、やはり電子の出入りが金属元素に起こりますから酸化あるいは還元反応になります。例えば2価の鉄のイオンは酸化されて3価の鉄のイオンへ変化しますし、還元されて金属の鉄に戻ります。基本的な第2点は、このように多くの物質には多段階の酸化の状態があり、酸化する性質と酸化される性質を兼ね備えた物質も存在することです。

このような多段階の酸化状態は炭素を中心とする物質にも存在します。二酸化炭素は1つの炭素原子からなる最も酸化された状態の物質であり、1段階還元されると蟻酸になります。この蟻酸はさらにホルムアルデヒドに還元されます。ホルムアルデヒドは酸化されれば蟻酸に戻りますが、還元されればメタノールを生成します。このメタノールは炭化水素のメタンまでもう1段階還元されます。つまり、炭素には二酸化炭素から炭化水素までの間に3種の酸化状態の違う中間の物質があります。これらの5段階の酸化状態の間は相互に酸化反応あるいは還元反応により変換されます。多段階の酸化状態は酸素、窒素、りん、硫黄などの非金属元素にも同じように存在します。このような多段階の酸化状態を持つ2種類の物質が反応するときには、酸化される物質がどちらなのかきわめて複雑で判り難くなります。そのため、反応を実際になくとも酸化反応の状態がわかるように酸化還元電位により酸化する強さを表すようにしています。酸化反応はその酸化還元電位よりも大きな酸化還元電位を持つ酸化剤で進行します。このように酸化還元電位の相対的な大小により酸化還元反応の進行が左右されますから、水から水素への還元の電位を基準として多くの物質の酸化還元電位が一般的に表されています。参考のために多くの酸化剤の酸化還元電位を表3-1にまとめました。

この表から分かるように銅、銀、金などの限られた金属を除いて、ほとんど全ての金属イオ

ンは負の酸化還元電位を示しています。このことは基準となる水と反応して金属が酸化され、水は水素に還元されることを意味しています。特に、酸化還元電位の著しく小さなナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属、カルシウムやマグネシウムなどのアルカリ土類金属は極めて激しく水と反応します。現代生活で大量に用いられている金属のアルミニウムや鉄も速やかに水と反応して錆びてゆきます。地球上には至る所に水が存在していますから、この他ほとんどの金属は水の影響で金属酸化物に風化してしまいます。

表 3 - 1 種々の物質の酸化還元電位(V)

酸化剤	生成物	酸化還元電位	酸化剤	生成物	酸化還元電位
Ca ²⁺	Ca 金属	-2.76	ピルビン酸	乳酸	-0.19
Na ⁺	Na 金属	-2.71	Sn ²⁺	Sn 金属	-0.14
Mg ²⁺	Mg 金属	-2.38	Pb ²⁺	Pb 金属	-0.13
K ⁺	K 金属	-2.29	Fe ³⁺	Fe 金属	-0.04
Al ³⁺	Al 金属	-1.66	H ⁺	H ₂	0.00
SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻	-0.92	ユビキノン	ユビキノール	0.05
SiO ₂	Si 金属	-0.84	シトクローム(Fe ³⁺)	シトクローム(Fe ²⁺)	0.29
Zn ²⁺	Zn 金属	-0.76	Cu ²⁺	Cu 金属	0.34
酢酸	アセトアルデヒド	-0.58	NO ³⁻	NO ²⁻	0.42
Cr ²⁺	Cr 金属	-0.56	H ₂ SO ₃	S	0.45
S	S ²⁻	-0.51	Fe ³⁺	Fe ²⁺	0.77
CO ₂	シュウ酸	-0.49	Hg ²⁺	Hg 金属	0.80
Cr ³⁺	Cr ²⁺	-0.41	Ag ⁺	Ag 金属	0.80
Fe ²⁺	Fe 金属	-0.41	NO ³⁻	NO	0.96
シスチン	システイン	-0.34	Br ₂	Br ⁻	1.07
NAD ⁺	NADH	-0.32	O ₂	H ₂ O	1.23
Co ²⁺	Co 金属	-0.28	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ³⁺	1.33
Ni ²⁺	Ni 金属	-0.23	Cl ₂	Cl ⁻	1.36
FAD	FADH ₂	-0.22	Au ⁺	Au 金属	1.70
CO ₂	蟻酸	-0.20			

金属の精錬にはエネルギーが必要

一般に、ある物質が新しい物質に化学反応をして変化してゆくとき、熱エネルギーや光エネルギーや電気エネルギーなどを放出します。また、熱エネルギーや光エネルギーや電気エネルギーを加えてやらないと化学変化が起こらないこともあります。物質の化学変化においてはその自由エネルギーは変化しますが、同時に余った一部のエネルギーは熱エネルギー、光エネルギー、電気エネルギーあるいは運動エネルギーとして放出されます。このように余ったエネルギーを放出するような発熱反応は自動的に容易に進行してゆきます。

石炭や石油が燃焼するときに多量の光エネルギーと熱エネルギーを放出しますが、このとき石油や石炭の炭化水素は二酸化炭素と水まで一気に酸化してしまいます。この燃焼という化学変化は少量の物質が酸化して発生する熱エネルギーにより、近くにある他の物質の酸化反応を引き起こして行く連鎖的な反応です。石油や石炭の燃焼反応でなくても、炭素を中心元素とする物質は酸化するときに同じようにエネルギーを放出します。これとは反対に多くの物質の還元反応では、熱エネルギーや光エネルギーや電気エネルギーを加えてやらなければ進行しません。

鉄やアルミニウムやナトリウムなどの金属も同じように発熱しながら金属酸化物に酸化されて行きます。種々の金属の酸化反応で発生するエネルギーを表 3 - 2 に抜粋しておきました。この表で分かるように、金以外の全ての金属が酸化される時に生成熱を放出して酸化物を生成します。このことは地球上のほとんど全ての金属元素が次第に酸化物に風化して行くことを意味しています。また、広く地殻中に散在している金属酸化物を精錬して純粋の金属にするためには、エントロピー的に金属酸化物を集めて純粋にしてゆくばかりでなく、エンタルピー的にも多くのエネルギーを要することを意味しています。

表 3 - 2 金属酸化物の生成熱 (kcal/mol)

原料		生成物	生成熱	原料		生成物	生成熱
Na	O ₂	Na ₂ O	100.7	Ni	O ₂	NiO	58.4
K	O ₂	K ₂ O	86.8	Cu	O ₂	CuO	33.0
Mg	O ₂	MgO	145.8	Cu	O ₂	Cu ₂ O	43.0
Ca	O ₂	CaO	152.1	Cu	S	CuS	11.6
Al	O ₂	Al ₂ O ₃	380.8	Ag	O ₂	Ag ₂ O	7.0
U	O ₂	UO ₂	269.7	Ag	S	Ag ₂ S	7.6
Si	O ₂	SiO ₂	208.3	Au	O ₂	Au ₂ O ₂	-12.3
Cr	O ₂	Cr ₂ O ₃	288.9	Zn	O ₂	ZnO	83.3
Cr	O ₂	CrO ₂	147.9	Hg	O ₂	Hg ₂ O	22.2
Mn	O ₂	MnO	96.7	Hg	O ₂	HgO	21.5
Mn	O ₂	MnO ₂	123.0	Hg	S	HgS	10.9
Mn	S	MnS	44.6	Sn	O ₂	SnO	66.0
Fe	O ₂	FeO	64.6	Sn	O ₂	SnO ₂	137.4
Fe	O ₂	Fe ₂ O ₃	195.2	Sn	S	SnS	18.5
Fe	O ₂	Fe ₃ O ₄	266.8	Pb	O ₂	PbO	52.4
Fe	S	FeS	23.1	Pb	O ₂	Pb ₂ O	64.0
Co	O ₂	CoO	57.5	Pb	S	PbS	22.4

足尾鉍毒事件

1 万年ほど以前に人類が始めて金属の精錬に成功した銅は、かなりの硬度を持ち成型し易く

腐食し難いため、道具や武器の材料として極めて優れていました。そこで金属の銅を中心とする文明が世界各地に開けてきましたが、その後鉄器文明の発展とともに銅器の重要性は若干減少しました。金属の銅が比較的錆びにくく、高い電気伝導性と熱伝導性を持ち、圧延や鋳造も容易なため、人類は電気器具や鍋や硬貨など多くの製品にその優れた性質を利用しています。

栃木県の足尾銅山は17世紀初頭から銅を産出してきた日本有数の銅鉱山で、1973年に閉山するまで



図3-1 足尾地方の地図

黄銅鉱 (CuFeS_2) が掘り出されていました。ここで掘り出された黄銅鉱は石炭と燃焼炉で加熱することにより粗銅とした後に、電気分解を行って純銅に精錬していました。この粗銅まで純度を上げる工程で多量の二酸化硫黄が排出され、足尾の周辺の草木が完全に枯死してしまいました。さらに、銅やカドミウムを含む鉱毒が図3-1に示すように下流の渡良瀬川流域の漁業や農業に多大の被害をもたらしてしまいました。足尾銅山から排出される有害物質の被害について、1901年に栃木県佐野市に住む田中正造が天皇に直訴状を手渡すという当時としては極めて異例の行動をとりました。この田中正造の行為は足尾銅毒事件として日本中に波紋を広げた最初の公害問題の事件となりました。

表3-1および表3-2に示す酸化還元電位や生成熱から分かるように、比較的僅かなエネルギーを消費するだけで、酸化銅や硫化銅から容易に還元して銅の金属に精錬することが出来ます。現在の銅の精錬は硫化銅あるいは酸化銅を主体とする銅鉱石から燃焼炉で石炭と加熱して粗銅を作りますが、複成する二酸化硫黄が生物に対して有毒であるために、その排出をすることなく処理する必要があります。さらにこの粗銅の電気分解により純銅を生産していますが、エネルギーの損失が全くないと仮定しても純銅を生産するためには、1kg当たり840アンペアの電流を1時間通電するほどの電気量を必要とします。ちなみに、家庭で使われている100ワットの電灯の1時間に消費する電気量が電流1アンペアの1時間の通電に相当します。このように二酸化硫黄の処理のための労力と多量のエネルギーを費やして生産された金属の銅ですから、不要になった銅製品であっても金属銅を回収することなく廃棄することは人類の非常な贅沢と思われる。

金属を使い捨てる贅沢

地上に多く分布しているカンラン岩系の岩石が9.4%、石灰岩がその重量の0.4%ほど鉄を含むなど、鉄は地殻を構成する元素のうちで4番目に多く存在していますが、純粋の鉄金属に精錬することは容易ではありません。何処にでもある岩石ではなく比較的鉄の含有率の高い鉱石を探し出し、掘り出します。広い地球上でもブラジル連邦共和国のミナス地方のように含有率

の高い鉱石は局在していますから、効率よく鉄鉱石を掘り出すことには経済的な利害が生じ、戦争の原因になることさえあります。含有率の高い鉄鉱石を集めてきて、純度を高めることはエントロピー的に多くのエネルギーを必要とします。

地殻中では鉄はほとんど酸化物あるいは硫化物として存在していますから、エンタルピー的に多量のエネルギーを加えなければ鉄の金属に還元することは出来ません。純粋の酸化鉄を還元して鉄 1kg を生産するために 1740 kcal のエネルギーを必要とします。実際に製鉄工場では、高温の溶鉱炉で鉄鉱石を炭素と加熱して還元し、高い純度まで鉄の金属に濃縮します。さらに、電気炉などで多量のエネルギーを使って純粋にしてゆきます。このように低い純度に拡散している鉄の酸化物から純粋な形の金属まで集めるためには、エントロピー的にもエンタルピー的にも多量のエネルギーを必要とします。

一方、純粋な形の鉄は刃物や釘や自動車やそのほか多くの物に加工されて広く社会に利用されますが、利用価値がなくなると最後にはほとんど全てゴミとして捨てられ、自然に錆びて酸化鉄として土に拡散して戻ってゆきます。純粋な形の鉄の金属はエンタルピー、エントロピーの何れの点でも高い化学エネルギーを蓄えています、ゴミとなり酸化されて土の中に拡散することによりそれらの化学エネルギーは放出されてしまいます。言い換えれば純粋な鉄の金属をゴミとして捨てることは多量の化学エネルギーの浪費をしていることになり、これも人類の贅沢です。

鉄のほかにも近年多くの種類の金属が人類の生活の中で用いられていますが、その中で代表的な金属アルミニウムと金属けい素についても考えて見ましょう。金属アルミニウムは電気伝導性と圧延性に富み、比重が小さく大きな引っ張り強さを示すため、建築材料や電気部品から家庭用の金属箔や飲み物の容器となるアルミ缶に至るまで種々の製品に用いられています。また、金属けい素は電氣的に半導体の性質を示すために、極めて重要な素材として IC 部品や太陽電池に用いられています。鉄と同じように地殻中に多量に存在する酸化アルミニウムと酸化けい素から金属アルミニウムと金属けい素まで還元するために、1kg 当たりそれぞれ 4700 kcal および 7440 kcal のエネルギーを必要とします。ちなみに、石油 1L を燃焼したときに発生するエネルギーは 9400kcal ですから、エネルギーの損失が精錬の工程で全く無いと考えても、金属アルミニウムおよび金属けい素を 1kg 精錬するためには石油をそれぞれ 0.5L および 0.8L 必要とします。実際の火力発電の効率や電気分解による精錬の熱効率を考慮すると、純粋な原料酸化物からこれらの金属を 1kg 精錬するためには 5~10L の石油を消費すると思われる。このように金属アルミニウムも金属けい素も鉄に比べて格段に還元し難く、多量のエネルギーを必要としています。しかも、これらの金属は不純の状態では良好な性質を示さず、高い純度が要求されますから、その精錬には鉄とは比較にならないほどの技術とエネルギーを必要とします。このように高価な金属を用いた製品も、利用価値がなくなればほとんど回収することなく廃棄されており、見過ごすことの出来ない人類の贅沢ではないでしょうか。

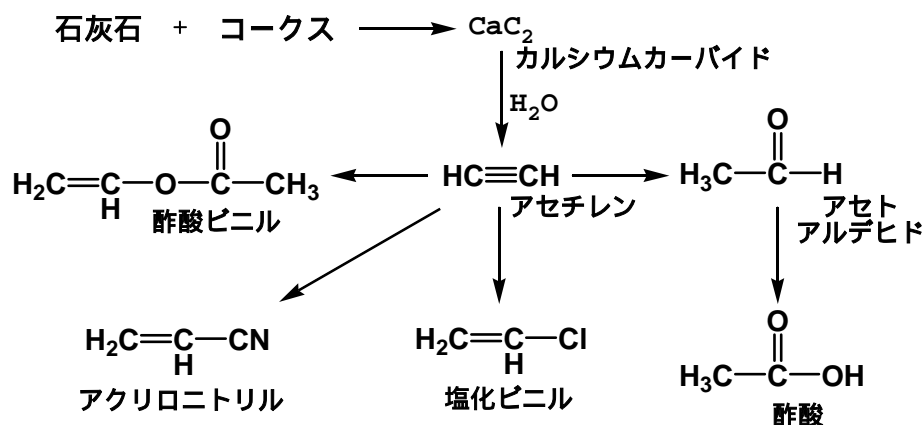
さらに、非常に類似した性質を持つ金属元素では、鉱石の中にそれらの類似元素がしばしば共存します。亜鉛は乾電池や亜鉛引き鉄板(トタン板)や真鍮(黄銅)、洋銀(ジャーマンシルバー)、マンガン青銅などの種々の銅亜鉛合金など多くの用途を持つ金属ですが、カドミウムという元素が類似しているために鉱石中に混在します。亜鉛の精錬の際にカドミウムを分離して取り除かなければなりません、カドミウムはイタイイタイ病の原因になる人類にとっては極めて強

い毒性を示す元素ですから、全く遺漏なく回収し廃棄するためには多量のエネルギーと高い技術を必要とします。このように精錬における廃棄物の処理の困難な金属を用いた製品も、利用価値がなくなればほとんど回収することなく廃棄されており、見過ごすことの出来ない人類の贅沢ではないでしょうか。

金属の鉄やアルミニウムやけい素や亜鉛に限らず、ディーゼルエンジンの排気ガスをきれいにする白金触媒、乾電池に使われているリチウムやニッケル、電子部品に広く用いられている存在量の少ない各種の金属もゴミとして土の中に拡散していきます。このような化学エネルギーを蓄えた物質の廃棄は、必要以上の消費として人類の贅沢と考えられます。さらに、蛍光灯に使われている水銀は高い化学エネルギーを蓄えているばかりでなく、強い毒性を示しますから、ゴミとして拡散してゆけばエネルギーの浪費ばかりでなく毒物による地球の汚染にも繋がります。

プラスチックを使い捨てる贅沢

1950年代に第2次世界大戦から復興するに当たり、日本には石油資源はほとんどなく、国内で自給できる天然資源は石炭と石灰石だけでした。そのため、その両者を高温で加熱して製造できるカルシウムカーバイドは極めて有望な有機物質の原料とされていました。カルシウムカーバイドは式3-1に示すように水と反応してアセチレンを容易に生成します。アセチレンが多く有機化合物に変換できる極めて反応性に富んだ工業原料であることをドイツ人のレップの命懸けの研究により明らかにしていました。例えば、アセチレンは水と反応するとアセトアルデヒドを生成しますが、続く酸化により酢酸を合成できます。アセチレンは塩化水素と反応すれば塩化ビニルを、酢酸と反応すれば酢酸ビニルを、さらに、シアン化水素と反応すればアクリロニトリルを容易に生成します。このようにして容易に合成できるアセトアルデヒド、酢酸、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどは何れもプラスチックや工業薬品の原料として極めて重要な物質ですから、このカルシウムカーバイドからアセチレンを経る化学工業は脚光を浴び希望に満ちた工業でした。



式3-1 アセチレンの化学反応

一般に、化学反応は化学式で表すことのできる主反応のほかに、実際には多くの副反応が起こります。アセチレンと各種の化合物との反応には塩化水銀や硫酸水銀などの水銀化合物が有効な触媒として働きますから、アセチレン工業では盛んに水銀化合物が用いられました。しか

し、この希望に満ちた化学工業においても、ジメチル水銀やジエチル水銀の生ずる副反応が起こります。化学工業はより大きな収益を追求し経費を削減するために、これらの有機水銀化合物は回収されることなく廃液として海に捨てられていました。水銀化合物は海水に溶けて拡散してゆきましたが、アサリやハマグリなどの貝類には水銀が残留し蓄積する傾向がありました。熊本県水俣にアセチレンを原料とする日本で最も大きな化学工場がありましたが、その近くには漁民が住んでおり、毎日のように魚介類を食べて生活していました。その人たちの体内に水銀が蓄積して、水俣病と呼ばれる中毒症が発症したのです。

この中毒症患者に対する責任問題で長い年月にわたり公害訴訟が続き、結局、化学工場が全面的に責任を負うことになりました。中毒症患者に対する保障と水銀化合物の完全な回収のために、多額の経費が必要になり、アセチレンを原料とする希望に満ちた化学工業は最も悲惨な最期を迎えてしまいました。同時に多少生産経費は多くなりましたが、酢酸や塩化ビニルや酢酸ビニルやアクリロニトリルなどの工業薬品を石油から製造する方法が開発されました。このように多くの社会問題を経験し、多くの犠牲の上に、現在の石油化学工業は成り立っています。プラスチックや化学工業製品を浪費することは単なる贅沢だけでなく犠牲者のことを考えなければなりません。