

海 塩 工 業 と イ オ ン 交 換 樹 脂

山 辺 武 郎

1. ま え が き

(1) 海塩工業について 海塩工業は元満鉄中央試験所におられた田中泰夫氏の命名になるものと聞くなり、その定義については「海水を原料として製塩のみならずあらゆる海水成分の利用を計ろうとする工業」と言うことができる。

しかしながら現実には「海塩工業」なる化学工業はまだ存在しないものと言ってよい。わが国に存在するものは専売法により保護された塩田による食料塩の製造とその母液である苦汁の僅かな利用であり、外国では地下資源の岩塩を利用しており、たまたま海塩を用いる場合も天日製塩のようにほとんど化学工業的な操作を施さずに塩を得ているような現状で、もちろん苦汁の利用も活況でない。

海塩工業の発展、あるいはわが国の不足資源の一つである塩の問題の解決については種々の可能性がある。それ等については次節でのべるが、道はたくさんあり終局においてどの方法が成功するかは予測を許さないが、遠からず解決がつくものと期待しているし、また解決すべきものと思う。

(2) イオン交換樹脂について イオン交換樹脂は今日すでに水処理においては確固たる基礎をきずいた、種々の工業用水、なかんずく高压汽罐の用水、あるいは水電解に用いる水においてはイオン交換樹脂によって処理された純水のみが用いられている。「純水」はかつて蒸溜水と称していたもので、もっぱら蒸溜によってのみ得られたものであるが、イオン交換樹脂の出現によって「純水」と称することとなった。

イオン交換樹脂は多くは球に近い粒状に成形して市販されている。それは使用に便利で、しかも物理的に安定という利点をもっている。しかしまた液のイオンを選択的に移動せしめる目的に対しては膜状に成形する。この場合移動は普通電圧をかけて行う。

(3) 海水とイオン交換樹脂 海水は用水の立場から言えば非常に塩含有量の大きい水であるにすぎない。イオン交換樹脂が水処理に対し有効であるならば海水に対しても使用できないものか？これがイオン交換樹脂を海水処理に使用した理由でその目的は海塩工業のように海水成分の利用もあり、また海水を普通の用水と同様に使用しようとした場合もあった。後者は日本ではほとんど

考えられない例であるが世界的に考えると非常に重要で、膜状イオン交換樹脂を用いて海水から真水を得る方法が最も有力視されている。

イオン交換樹脂の海塩工業への利用は用水の立場を離れて海水中のイオンを有利な形で集めることを目的としている。真水を得るときのように海水中のイオンを除去することは一方においてイオンを集めることになるわけである。以下においてはまず海塩工業の種々の解決方法についてのべ、ついでそれらの方法に対しイオン交換樹脂を用いる方法を、いかに有利に挿入するかという点について少しのべてみたいと思う。イオン交換樹脂は相当に高価でありかつ得られるものは単に溶液の成分、あるいは濃度を変化せしめるのみであるからイオン交換以外の方法では著るしく不利を招く工程に対してのみ用いるべきである。

2. 海水の濃縮と精製および有用成分の回収

(1) はしがき 海塩工業の要点は二つあり、一つは海水成分の濃縮であり、他は海水成分をわれわれの欲する成分に変化せしめることである。後者を普通海水の精製と称している。

海水の濃縮は絶対に必要であるが、海水の精製は必ずしも必要ではない。これが従来とかく精製のうとんぜられた点である。しかし筆者は結局最も有効な精製を行うことが、この問題の解決の最短コースであると思っている。

(2) 海水の成分 海水の主成分を第1表に、微量成分のうち主なるものについて第2表に示す^{2) 3)}。海水の主成分に属する各成分はとくにその割合は一定とされており、その差はただ塩分含有量の濃淡の差といわれている。しかし微量成分の方は分析者によって一定値が得られずまた場所によってその含有量も異なるようである。第2表には主として本邦近海の分析値を記した。

海水中に食塩 (NaCl) がどれだけあるかということは正確にはいうことができない。海水中には Na^+ と Cl^- とがあるのみである。例えば第1表に示したように Na^+ は 0.4590E/kg (たゞしEは当量) で Cl^- は 0.4590E/kg であるので、このままでは NaCl は 0.4590E/kg 存在すると同様な結果となるが、もし Na^+ を Cl^- と同当量まで添加できたとすると NaCl は 0.5353E/kg 存在すると同様な結果となる。結局海水中の各陽および陰イオンの割

第 1 表 海水の主成分

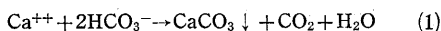
イオン	濃度	
	g/kg	E/kg
塩素 Cl^-	18.9799	0.5353
硫酸 SO_4^{--}	2.6486	0.0551
重炭酸 HCO_3^-	0.1397	0.0023
臭素 Br^-	0.0646	0.0008
弗素 F^-	0.0013	0.0001
硼酸 H_3BO_3	0.0260	解離せず
全アニオン	21.8601	0.5936
ナトリウム Na^+	10.5561	0.4590
マグネシウム Mg^{++}	1.2720	0.1046
カルシウム Ca^{++}	0.4001	0.0200
カリウム K^+	0.3800	0.0097
ストロンチウム Sr^{++}	0.0133	0.0003
全カチオン	12.6215	0.5936

第 2 表 海水の微量成分

元素名	mg/l	元素名	mg/l
リチウム Li	0.1	銀 Ag	0.0003
ルビジウム Rb	0.03	金 Au	0.0002
セシウム Cs	0.002	ウラニウム U	0.003
鉄 Fe	0.002	トリウム Th	0.0005
鉛 Pb	0.002	砒素 As	0.006
銅 Cu	0.002	ヨード I	0.05
亜鉛 Zn	0.005	珪素 Si	2.0
バナジウム V	0.003	アルミニウム Al	0.3

合に従ってそれぞれ濃縮した場合に、一定の条件で一定の結晶が得られるわけであるので、もし海水の各イオンの割合を変化させれば別の結果を得ることになる。海水の精製は、その食塩の結晶工程における種々の難点を取り除くために陽イオンあるいは陰イオンの成分の割合を変化せしめるもので必要なイオンを導入するか、妨害イオンを除去するかによって目的に到達するのである。

(3) 海水の濃縮



によって炭酸カルシウム (CaCO_3) が沈澱してくる。ついで比重で 16°Bé 辺より 25°Bé 附近までに硫酸カルシウムがでる。さらに 26°Bé より食塩が析出し、 32°Bé 辺までにその大部分が析出し、母液 (苦汁) 中に他のイ

オン (Mg^{++} , Cl^- , SO_4^{--} , K^+ 等) が蓄積される。

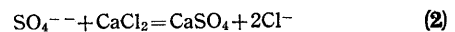
天日製塩の場合はこれらの操作を塩田を用い太陽熱および風力によって行っている。気候の関係で天日製塩の使用できないわが国ではいわゆる機械製塩を行うのが望ましい。問題はそれに必要なエネルギーであるがそれには機械的な問題と化学的な問題となる。

機械的には蒸気加圧式製塩法が最も良いとされている³⁾。蒸気罐の蒸気を圧縮して温度を上げ、それを再び蒸気罐の加熱に使用する方で、電力も割合少なくてすむ (例えば海水直煮装置で食塩 1t 当りの所要電力量 3000 kWh)。これは終戦後一時流行した電熱式製塩法が食塩 1t 当り 30000 kWh 近くも要したことを考えると格段の進歩である。

しかしながら化学的な問題が解決しない限り根本的な解決には至らないであろう。それは第 1 に罐石の問題であり、これが解決すればまず充分であると思う。海水は硬度 (ドイツ硬度) 350° にも達する硬水であり、しかも硫酸根を多量に含んでいるので、最も厄介な罐石の硫酸カルシウムが生ずる。このような海水をそのまま濃縮するのは元来無理な話で、罐石附着を防ぐために強制循環法を用いたりしているが、もちろん根本的な解決ではない。

精製を行わないで罐石附着を防ぐ方法としては、硫酸カルシウムの結晶種をその過飽和溶液に添加するのが最も有望で「種」の添加により罐石として附着する硫酸カルシウムを浮遊せしめる働きをなすものである⁴⁾。この方法は相当有望な方法ではあるがマグネシウム塩が存在するための悪影響 (腐蝕あるいは硫酸マグネシウム等による罐石) の点も考慮する必要があると思う。

第 2 は苦汁処理の問題であろう。苦汁処理の難点は苦汁中の Mg^{++} と SO_4^{--} である。 SO_4^{--} は濃縮中に不純な複塩 (K^+ , Mg^{++} , SO_4^{--} 等を含むもの) となって析出し処理を困難ならしめる。それで一般には塩化カルシウムを加えて



により硫酸カルシウムとして析出せしめて除いている。 Mg^{++} は苦汁の主成分でその用途の開拓は苦汁の生命線であるが、最近海水の直接処理によって得たマグネシウム塩の方が品位が良くてそれに移りつつある。すなわちマグネシウムの最大の用途は、製鋼工場に用いる耐火煉瓦であるが、それに対しては今日、海水を石灰乳で処理して得た水酸化マグネシウムより得たものが、鉱石や苦汁処理で得たものより処理液が稀薄なため不純物の混入が少なく好都合とされている。

海水の直接濃縮ははなはだ簡明ではあるが以上のような難問題を含んでいてその利害得失は簡単に決められない。

(4) 海水の精製

つきに海水の精製の得失についての

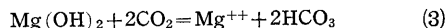
べることとする。海水の精製は2通りあり、陽イオンにおいて Ca^{++} 、 Mg^{++} または両者を除くことと、陰イオンにおいて SO_4^{--} を除くこととある。

Ca^{++} 、 Mg^{++} の除去、すなわち海水の軟化ができれば、礫石の附着を防ぎ、残った SO_4^{--} は濃厚かん水から -6°C 位に冷却してグローパー塩 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) として回収することができ、かつ母液 (もはや苦汁とは言えない) からカリ塩、臭素等の回収も容易になる。また SO_4^{--} を除くことができても苦汁中に Ca^{++} が入るのみで効果的に処理することができる。

Mg^{++} の除去は OH^- の導入により、 Ca^{++} の除去は CO_3^{--} あるいは HCO_3^- の導入により、それぞれ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 の沈澱として除くことができる。

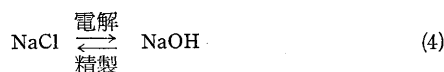
イオンを単独に、すなわち、たとえば陰イオンを陽イオンと独立に導入することは一般にできない (これが可能な点がイオン交換樹脂の一つの特徴である) ので OH^- 、 CO_3^{--} 、 HCO_3^- に対ししかるべき陽イオンが必要である。

Mg^{++} の回収は石灰乳 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) の導入によって行う。これはマグネシウム原料として最も優れたものであるが同時に海水から Mg^{++} の除去も行うことができる。しかし Mg^{++} と当量の Ca^{++} が海水中に入ってくる。また Ca^{++} は海水に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と CO_2 とを導入し



によって得た HCO_3^- によって(1)式と同じく CaCO_3 の沈澱として除き礫石附着を防ぎうる⁵⁾。しかし、この場合は逆に Mg^{++} が Ca^{++} に代って入ってくる。

結局陽イオンとして Ca^{++} 、 Mg^{++} のみを用いることはできないので "ソーダ法" では Mg^{++} を苛性ソーダ (NaOH) により Ca^{++} を炭酸ソーダ (NaCO_3) により除去して精製する方法をとった⁶⁾。この方法の価値判断はまことに困難である。もちろんこの方法はアルカリ工業例えば食塩電解工業 ($\text{NaCl} \rightarrow \text{NaOH}$) と結び付かなければならない。その場合は Na^+ を



と往復させるのみで電力以外は損失にはならないと言う考えである。しかし第1表に示すように $\text{NaOH} \cdot 0.5353 \text{E}$ (Cl^- の量に相当す) 得るたびに 0.1246E ($\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ の量に相当す) は精製に用いる必要があるので、電力は精製しない場合にくらべて約1.4倍になる。この点がこの方法をやや疑問視する理由である。

硫酸根 (SO_4^{--}) の除去はもっと困難である。濃厚かん水ならば石灰または塩化カルシウムの添加によって(2)式によって行いうる。しかし海水程度の稀薄溶液では陽イオンとして Ba^{++} を導入して硫酸バリウムの沈澱として除去する以外にまず方法がない。陰イオンとしては普通 Cl^- (塩化バリウム) が用いられる。

バリウム塩の高価な点からみて硫酸バリウムを有効なバリウム塩として回収することが必要である。バリウム塩の回収法としては普通硫酸バリウムを炭と共に高温 (700°C 位) で還元し、可溶性の硫化バリウムとし、



これにさらに塩酸を加えて塩化バリウムとする。しかし高温を必要とするので困難な問題を含んでいる。

(2) 有用成分の回収 マグネシウムの回収についてはすでにのべた通り海水に石灰乳を添加して品位の良い水酸化マグネシウムを得ている。この方法に代り得る方法は現在一寸見当らないであろう。ただ現在この方法は製塩とは直接結びついていないが、ぜひ海水の精製の工程として製塩と結びつけたいものと思う。

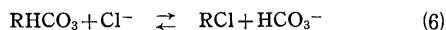
臭素はその一部を海水より直接製造しているが、例えば苦汁からの製造等にくらべて硫酸、塩素の他に稀薄臭素を吸収するための吸収液 (Na_2CO_3 等) が必要であるし、また大量の海水を扱う動力用電力を多量に必要とし有利ではない。

その他の成分に関してはカリ塩、硼酸、金等の回収の研究はあるが、現在のところはほとんど問題にならない。しかし各種精製工程で得た沈澱は種々の微量元素が共沈し、また苦汁 (母液) には、溶解度の大きい微量元素が蓄積されているわけであるから、この問題はむしろ濃縮、精製工程の解決により自然に解決せられるものと考ええる。

3. 粒状交換樹脂の利用

(1) 海水軟化への利用 イオン交換樹脂により陽イオンと無関係に陰イオンを液に導入しうることとは一つの特徴である。

普通の方法では海水の精製に必要な OH^- 、 CO_3^{--} 、 HCO_3^- の導入に Ca^{++} 、 Mg^{++} を用いることはできない。しかし例えば陰イオン交換樹脂を $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液で処理して PHCO_3 (HCO_3^- 樹脂すなわち HCO_3^- で飽和した樹脂) とし充分洗滌すれば Mg^{++} はすべて流出液の方に行く。ついで RHCO_3 により海水を処理すれば海水中の Cl^- と



によって交換し海水中に HCO_3^- が導入される。この結果は(1)式によって Ca^{++} を除去できる。予め石灰乳により Mg^{++} を除去しておけば Mg^{++} 、 Ca^{++} の除去すなわち軟化を行うことができる。この場合 "ソーダ法" のように高価なアルカリを用いる必要がない点は有利である。

筆者はこの点に関し強塩基性陰イオン交換樹脂 Amberlite IRA-400 および Amberlite IRA-410 (Amberlite はアメリカの Rohm & Haas 社によって市販される粒状イオン交換樹脂の商品名であり、その製品は、わが国においては日本オルガノ商会を通じ販売せられている) を

第3表 HCO₃⁻樹脂 (RHCO₃) による人工海水処理結果

実験番号	再生剤	処理海水量 (l)	反応液容積 (cc)	反応液組成 (g/l)			
				NaCl	Ca(HCO ₃) ₂	NaHCO ₃	CaCl ₂
B ₁	2.2N NH ₄ HCO ₃	1l	950	25.31	0	2.03	—
B ₂	1.9N "	"	1950	32.15	0.118	—	2.23
B ₃	1.8N "	"	1460	29.82	—	—	0.57
B ₄	1.46N "	"	1360	29.82	0.413	—	0.094
B ₅	2.3N "	"	1330	29.28	0.265	0.722	—
C ₁	0.11N Mg(HCO ₃) ₂	4l	980	27.71	0.340	1.86	—

用いて研究したり。

第3表は Amberlite IRA—410 を用いた結果を示したものである。RCI湿潤容積100cc (粒度 10~50メッシュ) をとり、径 3cm のガラス円筒に充填し、分液漏斗より一定量の HCO₃⁻(NH₄HCO₃ または Mg(HCO₃)₂ を用いた) を 6~8 cc/min の速度で流し再生した。また処理に用いる海水は人工海水を用い、その成分を海水を石灰乳で処理し Mg⁺⁺を除いた液に近似せしめた。

再生完了樹脂 (RHCO₃) はなるべく水を切った後、5l 容積のビーカーに入れ一定量の人工海水 (組成, NaCl 27.07 g/l, CaCl₂ 6.77 g/l) を加え、約 800 r.p.m で攪拌しながら常温で約 2 時間反応させた。反応終了後 100 メッシュの篩にのせて樹脂と沈澱を含む溶液とを分離し、溶液はさらに濾紙を通して沈澱を除いた。濾液は容積をはかり (反応液容積), Cl⁻, アルカリ, Ca⁺⁺ の分析を行った。分析結果は分かり易くするため適当に陽イオンと陰イオンとを組合わせて塩の形で示した。Ca(HCO₃)₂ は加熱により CaCO₃ の沈澱として除きうるもので、軟化せられなかったのは CaCl₂ に相当する Ca⁺⁺ のみである。その結果は処理海水量が 1l, 1.4l (B₅) の場合は軟化が完全で、2, 1.5, 1.4l (B₄) の場合は不十分であった。B₄ と B₅ は購入時期の異なる樹脂を用いた結果、若干の差が出たのであるがこの辺が限界と考えられる。

実験結果を総合すると樹脂 100cc により海水 1.4l すなわち約 14 倍の海水を処理しうることとなった。また再生液は NH₄HCO₃, Mg(HCO₃)₂ のいずれにしても流出液から石灰乳と CO₂ とによりくりかえして使用できるので原料としてわが国に無尽蔵な石灰石を用いることは一つの有力な点と思う。

(2) 硫酸バリウムの溶解への利用 酸にもアルカリにも不溶な電解質もイオン交換樹脂の陽陰混合樹脂を用いると交換することができる。それは結局樹脂により溶解し得たことになる。

本田・吉野・我孫子⁸⁾ は分析を目的とし硫酸バリウムの沈澱に HR, ROH 混合樹脂を加え 60°C 辺で数時間反応せしめて沈澱を溶解することができた。

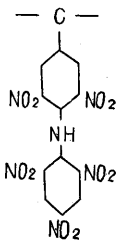
筆者は工業的に硫酸バリウムを溶解することを目的として HR (Amberlite IR—120), RHCO₃ (Amberlite IRA—410) 各 100cc の混合樹脂を用い 80°C 辺で処理し、Ba SO₄ 17.6g (150mE) を溶解することができた。ついで比重の差により混合樹脂を分離して塩酸により陽イオン交換樹脂を再生して Ba⁺⁺を回収することができる⁹⁾。

この方法は硫酸バリウムの溶解を低温で行いうる点に意義があるが、なお Ba⁺⁺の回収等に種々の難点が存在する。

(3) 有用成分回収への利用 イオン交換樹脂による海水中の有用成分回収はマグネシウムおよびカリウムについて研究が行われた。

マグネシウムの回収は Bauman 等によって行われ¹⁰⁾、陽イオン交換樹脂層に海水を通して Mg⁺⁺を交換吸着せしめ食塩水等で流出せしめ Mg⁺⁺を 2N 程度の濃厚溶液として得た。しかしこの方法は海水より石灰乳によるマグネシウムの回収方法にまさるところまではいかなかった。

カリウムの回収は今日、ぜんぜん行われていないので興味を持たれた。ノルウェーの Skogseid¹¹⁾ はカリウムの分析に用いるヘキシルを構造の中に入れ、第 1 図のような構造のカリウム選択性を有するスチレン系陽イオン交換樹脂を合成した。この樹脂は K⁺の他のイオンに対する選択係数 ($S = \frac{(K^+)R (Na^+)s}{(Na^+)R (K^+)s}$) ただし (K⁺)R, (K⁺)s 等はそれぞれ樹脂、溶液の濃度) は 6.00 と非常に大であった¹²⁾。しかしその後の発展をきかない。

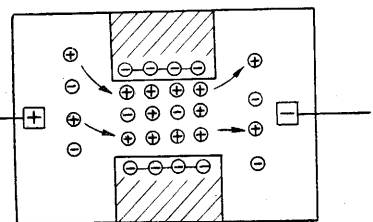


第1図 カリウム選択性樹脂の構造

4. 膜状交換樹脂の利用

(1) 膜状交換樹脂の性質 イオン交換樹脂をイオンの移動に用いることができるが、そのときは両方の液を分離する必要がある。そのためには膜状交換樹脂を用いるのが有利である。

例えば陽イオン交換樹脂膜を模型的に記すと、第 2 図のよう



第2図 陽イオン交換樹脂膜の模型を示す高分子陰イオンと当量の陽イオンが存在し、それに Donnan 浸透した中性塩が存在している¹³⁾。この膜に

図のように電圧をかけた場合、陽イオンは右に陰イオンは左に動くはずであるが、陰イオンは網状組織の高分子陰イオンにさえぎられてほとんど左に動けない。そのため選択的に陽イオンが右に動くこととなる。また陰イオン交換樹脂膜の場合は逆に選択的に陰イオンが左に動くこととなる。その結果両膜を交互におくと中の室には両側からイオンが集まってきて濃縮されることとなる。

しかし、各樹脂膜には Donnan 浸透により非対立イオン（陽イオン交換樹脂膜のときの陰イオン）が存在するので完全に選択的とはならない。かつ外部溶液が濃厚となるに従って急激に Donnan 浸透イオンが増加し非対立イオンが増加する。例えば対立イオン（陽イオン交換樹脂膜の場合の陽イオン）の輸率は Na^+ をとれば 0.05N NaCl に接しているときは 0.95~1.00 であるが、4N NaCl に接しているときは 0.65 に下ることからも明らかである¹⁴⁾。この点は膜にとってさげがたいことではあるが濃厚溶液の処理を困難にしている。

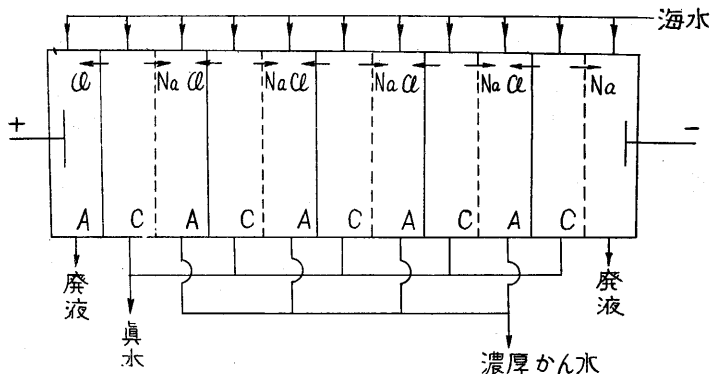
(2) 海水の膜状交換樹脂による濃縮 海水の濃縮は一般に稀薄溶液の場合が困難である。例えば 3% の食塩水 100g を 6% にするには、水を半分の 50g も蒸発する必要があるわけである。従ってとくに海水の濃縮の初期にこの膜状交換樹脂を用いることは意義のあることである。

海水の濃縮は海水より真水を得る方法と同じである。第 3 図のように陽イオン交換樹脂膜と陰イオン交換樹脂膜とを交互に並べ海水を通じつつ電解すると、陽極では塩素または酸素と塩酸を生じ、陰極では水素と苛性ソーダを生ずるが、中間の室では中の室（第 3 図の C の右、A の左）が約 3 倍に濃縮され、その両側の室からは真水を得る。この場合礁石附着の困難もなく好都合である。しかしイオンはほぼ同様に濃縮されるので Ca^{++} 、 Mg^{++} も濃縮されるわけで、必要に応じ精製を行う必要がある。

(3) 今後の問題 膜状イオン交換樹脂の最大の難点は

C - 陽イオン交換樹脂膜 (-----)

A - 陰イオン交換樹脂膜 (———)



第 3 図 海水の膜状交換樹脂による濃縮

現在まだ安定、均一そして性能のよい（対立イオンの輸率が 1 に近いこと、すなわち選択性のよいことと電導性の良いことが、最も重要な性能である）膜ができないことである。粒状イオン交換樹脂と同様にスチレンージヴィニルベンゼンを母体とした樹脂が物理的に安定で最もよいと思われるが、得られた樹脂膜にイオン交換能を与えるためにスルホン基 ($-\text{SO}_3\text{H}$, 陽イオン交換樹脂膜) あるいは 4 級アンモニウム塩基 (R_4NOH , 陰イオン交換樹脂膜) を導入する方法が困難である。今後の発展を期待することとしよう。

5. あとがき

以上の結果を第 4 表にまとめてみた。

第 4 表 海塩工業の総括

(1) 濃縮	蒸気加圧式製塩 (結晶種添加による礁石附着防止) 膜状交換樹脂による濃縮
(2) 精製	軟化 $\text{Mg}^{++}(\text{NaOH}) \rightarrow \text{Ca}^{++}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ $\text{Mg}^{++}(\text{Ca}(\text{OH})_2) \rightarrow \text{Ca}^{++}(\text{RHCO}_3)$ Ca^{++} 除去 $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$ SO_4^{--} 除去 BaCl_2 Ba^{++} の回収 (?)
(3) 有用成分の回収	苦汁あるいは母液 $\text{Br}_2, \text{K}^+, \text{Mg}^{++}, \text{H}_3\text{BO}_3$ 海水 $\text{Mg}^{++}(\text{Ca}(\text{OH})_2) \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ $\text{Br}^-(\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{CO}_3) \rightarrow \text{Br}_2$ K^+ (カリウム選択性樹脂) \rightarrow 濃厚カリ塩溶液

海水は無尽蔵と考えて差支えない。資源に乏しいわが国においてはこれらはいずれも重要な課題ばかりである。その発展を祈って止まない。(1955. 7. 30)

文 献

- 1) 田中編 "海塩工業文献集" 緒言 (1950)
- 2) 日本専売公社中央研究所 "製塩用図表集" (1954)
- 3) 福永 "製塩および苦汁工業" (1950)
- 4) 杉・中山・木本 専売公社中央研究所報告, No. 92, 88 (1955)
- 5) 杉・大野・清水・山崎・吉井, 日塩誌 7, 66 (1953)
- 6) 橋爪, 日塩誌, 8, 151 (1954)
- 7) 山辺・下条, 日塩誌, 8, 223 (1954)
- 8) 本田・吉野・我孫子, 日化, 74, 373 (1953)
- 9) 山辺・下条, 日塩誌, 8, 164 (1954)
- 10) W. C. Bauman, J. J. Grehe, アメリカ特許 2387898 (1945)
- 11) A. Skogseid, Diss. Oslo (1948)
- 12) H. Deuel, K. Hutschneker, Chimia, 9, 49 (1955)
- 13) 八幡屋, 高分子, 3, 342 (1954)
- 14) W. Juda, N. W. Rosenberg, J. A. Marinsky, A. A. Kasper, J. Am. Chem. Soc. 74, 3736 (1952)