

# 苦 汁 中 の 有 効 成 分 の 利 用

岡 宗 次 郎\*

## 1. は し が き

わが国の塩業事情というものは海に囲まれている国であるにもかかわらずはなはだ不利な立場におかれている。しかしそうであるからといって製塩事業を捨てきし、他国に依存するというわけにはゆかない。塩は我々の生活に不可欠のものであるばかりでなく、工業用原料としてもはなはだ重要なものであるからである。

しかし戦後の国内製塩は食用を満たすにも足らず、多量を輸入している実情である。従つて国内の製塩方法もいろいろ研究され嘗つての平釜製塩法から、真空式製塩法に変わり、やがてはさらに熱効率のよい加圧式製塩法が行われようとする傾向にある。専売公社でも福島県小名浜に在来のものに比し規模の大きな加圧式製塩工場をつくり、最近運転をはじめた由で、その成績は大いに期待されている。

しかしこれと同時に塩1ントにつき0.5kl得られるという苦汁の利用も大いに重視する必要がある。苦汁中にはわが国に資源の乏しいカリをはじめマグネシウム、ブロム等ははなはだ有用な成分が多く含まれているのである。

苦汁の成分はその製塩方法や他の条件等によつて若干異なるものであるが、大体苦汁中に約1/3の塩類を含有している。2-3の例を第1表に示してゐる。

第1表 苦汁成分表 (%)<sup>1)</sup>

	MgSO <sub>4</sub>	MgBr <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	KCl	NaCl	計
試料A	9.45	0.36	17.62	3.44	3.89	34.78
B	3.78	0.42	20.46	2.99	4.13	31.84
C	7.40	0.35	16.70	3.56	4.87	32.90
D	6.27	—	18.56	2.94	4.84	32.61

第1次世界大戦の時はカリの輸入が杜絶したため、苦汁よりカリを採取するということが重要視されたが、戦争が終り再びカリが輸入されるようになると、このカリの採取も下火になつてしまつた。

次に第2次世界大戦では、マグネシウムが軽金属の原料として、またブロムが航空燃料の原料として重要視されたので、苦汁がまた大いに利用されたのであつた。

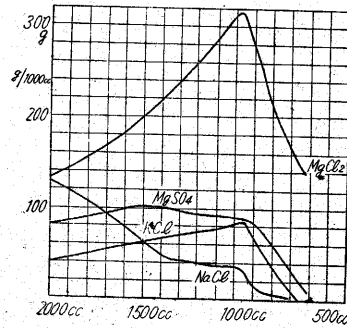
しかし苦汁の利用ということは平時においても充分研究されねばならぬ問題である。従つて専売公社では研究所

における研究をはじめ製塩副産物の委員会等が設けられて熱心にこの研究が行われるようになった。当生産技術研究所でも戦後、製塩研究班ができ、今日に到るまで苦汁についての研究を継続している。

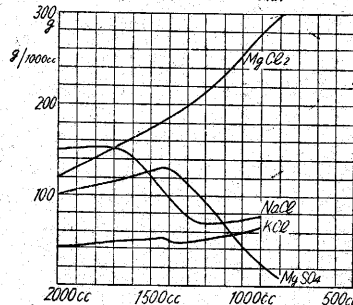
## 2. 苦 汁 の 処 理

苦汁の処理は若汁中に含有される有効成分を適当な方法によつて分離し、これを利用するものであつて加熱濃縮がその主体となつてゐる。

一般に行われる方法としては、まず苦汁を113°Cまで加熱濃縮しNaClを副産物として析出させ、さらに124°Cまで加熱濃縮してMgSO<sub>4</sub>を析出させる。これを約100°Cまで冷して結晶を分離する。この結晶はMgCl<sub>2</sub>, KCl, NaCl等を若干伴つており、俗に苦汁カリ塩といはれるものである。この母液を放置冷却すると人造カーナリットKCl・MgCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oが析出する。これを



第1図 等温濃縮



第2図 加熱濃縮

分離した液はMgCl<sub>2</sub>を主成分としたもので濃厚苦汁といわれる。

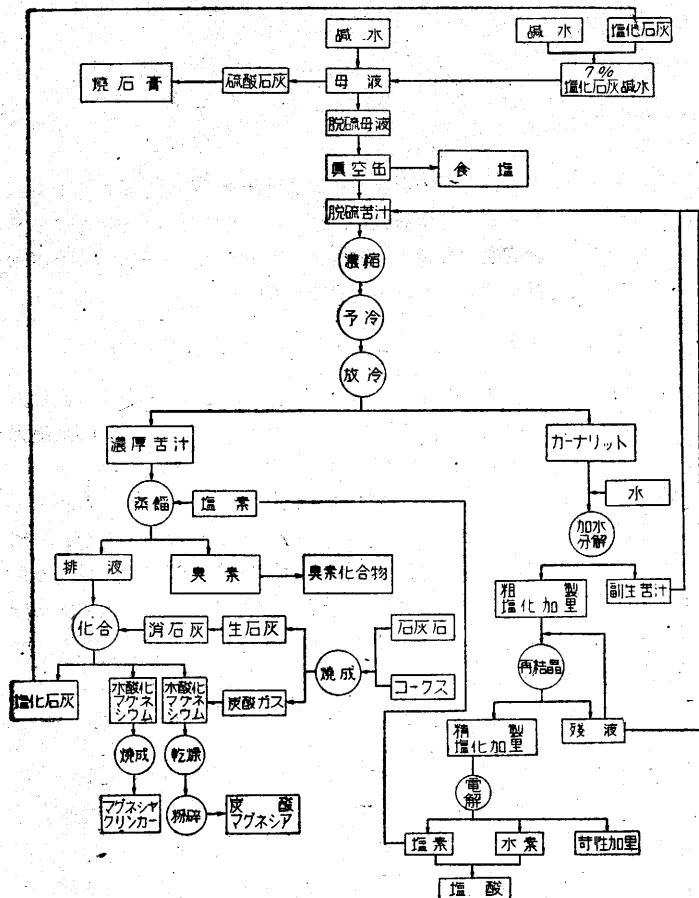
当研究室では武藤義一氏の協力を得て、苦汁の濃縮の際容積の変化に伴う成分変化をしらべて見た。その結果を第1図および第2図に示す。

第1図は50°Cにおける等温濃縮、第2図は加熱濃縮である。

原料苦汁は2lを使用した。図中の横軸はその液量を示す。すなわち

1,500ccとあるのは、2,000ccの原液が蒸発して1,500ccになつたと表す。縦軸にはその時の各成分の含有量を溶液1,000cc中の量に換算したg数を示した。第2図において各曲線の右端は沸点124°Cに相当し、この点でカーナリットを分離する。第2図の1,400ccの點

\* 所員・教授



第3図 苦汁処理工程図表

で KCl が減少しているのは、ここが沸点 114°C に相当し副産塩 (NaCl) が分離するため NaCl に伴われて若干析出するためと考えられる。

すなわちこの2個の図から塩類の析出状態を判断することができると思う。

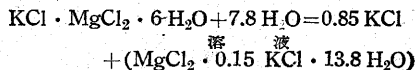
苦汁を処理する工程はいろいろの方法が考えられるいるが大同小異である。今代表的のもとして、専売公社防府製塩試験場で計画されたものを第3図に示してみる。すなわち使用鹼水1ヶ年に100,000 kl とすると、カーナリット 989.98 トン、粗製塩化カリ 295.07 トン、塩化カリ 237.05 トン、濃厚苦汁 4,432 kl、水酸化マグネシウム 1,072 トン、マグネシアクリンカー 828.40 トン、焼石膏 1,277.50 トン、臭素 18.3 トンが得られる計算になる。

### 3. カリ塩

わが国のカリ資源としては僅かに苦汁カリ、海藻カリカリ鉱石等から少量製造されているに過ぎず、大部分は輸入に仰いでいる。ここでは苦汁よりのものに止め他のは省略する。

苦汁よりカリを製するには、さきに記したように B.P. 124°C まで濃縮し冷却してカーナリットを析出させ、こ

れを水で分解して粗カリを得るのが普通行われる方法である。この人造カーナリットを水で分解すると MgCl<sub>2</sub> が浸出され KCl が残ることは次式で表される。



すなわち1モルのカーナリットを7.8モルの水で分解すると0.85モルのKClが固体として残り、0.15モルのKClが溶液中に溶存することになる。それであるからカーナリット100gに対し水50.6gを必要とし23.03gのKClが固体として残るわけである。

しかしこれは純粋なカーナリットの場合であり、実際に製造するカーナリットは不純物 MgSO<sub>4</sub>, NaCl 等が混在しているので、上記計算量の水による分解では KCl の最良の収率を得ることは困難である。よつて、当研究室において協同研究者和田芳裕君の協力を得て収率および純度のよい条件を求める実験を行った。

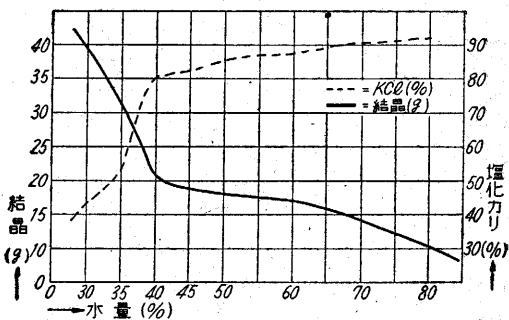
実験には当所で製した人造カーナリットを使用した。(カーナリットの成分)

MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	KCl	NaCl	H <sub>2</sub> O
4.68%	28.91%	20.23%	4.98%	40.03%

まずカーナリット100に対し水を80, 60, 50, 45, 40, 35, 30の割合に入れた後5~6分

しく振盪してから、一昼夜放置した後吸引濾過し、1.30時間~2時間かけて結晶と濾液を分離した。

その結果を図に表すと第4図のようになる。



第4図

なお結晶の組成、濾液の組成を分析した結果から見ると、水30, 35を加えて分解した時はカーナリットの分解は不十分で多量の MgCl<sub>2</sub> と不溶解で残る NaCl があり KCl の純度ははなはだ低い。

しかるに水40を加えた時は分解曲線に急激な変化を示し KCl の純度は上昇し MgCl<sub>2</sub>, NaCl の混在する率は

非常に減少する。水 45 を加えた時は水 40 の場合とあまり変化がなく、水 50 以上加えた時は KCl の純度は除々に上昇し MgCl<sub>2</sub>、NaCl は次第に減少してくる。

量的にいえば水の使用が少い方が収率はよくなるが純度はいちじるしく落ち、水の量を多くすると KCl の純度はよくなるが収率がいちじるしく落ちる。結果として KCl を採取するには 40% の水を用いる時が最も能率が良いということになるのである。

この場合の KCl の純度は約 80% 程度のものである。実際に行われているのは水約 50% を用い、得られた KCl は 65~80% のものである。

なおこの 80% 程度の粗 KCl より純度のよいものを製するには再結晶法によるのであるが、筆者はこの再結晶をするに当つて微量の Sn イオンを溶液に加えることにより、普通は六面体の白色不透明として析出する KCl の結晶を透明八面体の結晶として析出させ純度をいちじるしくあげ得ることを知つた<sup>2)</sup>。

カリは肥料としても欠くことのできぬものであるが、これを苦汁から採取するには濃縮のための熱源という経済的問題となり、結局輸入品に比べて引合わぬこととなるため、現在ではこれより KCl を製造することはほとんど行われておらず、未分解のものが若干肥料として使用されている程度である。しかしこれによりカリを工業薬品的に取り扱うことをすれば純度のよい KCl は多くのカリ塩製造の原料となり得るものであるから製法の研究如何によつては多分に将来性があるものと考えられる。加熱に要する燃料費を節約し得るようなイオン交換体による分離等も研究されているが、未だ実用の段階には達していないようである。なおヘキシルによるカリの分離も戦時中は考えられたが、現在では分析用程度にしか利用されておらない。

#### 4. ブロム

ブロムの供給源として苦汁、いいかえれば海水は重要なものと考えられる。

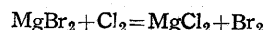
ブロムは海水中 0.007% 前後含まれており、従つて生苦汁中には 0.2~0.5% 内外含有されていることになる。外国ではドイツのカリ工業における廃液および米国における鹹水等がブロムの主な原料とされているが、わが国では苦汁が唯一の原料である。

ブロムは戦時中は航空機用ガソリンのアンチノック剤として使用が増大し、苦汁のみならず海水からも直接ブロムを採取するようになり、後者の方法は米国の Dow Chem. Co. によつて大規模に行われたのであつた。

苦汁処理中におけるブロム採取の時期は前記第 3 図の工程図に見るようにカーナリット採取後の濃厚苦汁より採る場合のほか、生苦汁よりすぐ採る場合がある。前者の方が経済的にはよいとされているが収量からみると後

者の方がはるかによい。すなわち生苦汁を処理している間に他の塩類の析出と共にブロムは減少し、濃厚苦汁においてははじめの半量またはそれ以下に減ってしまうのである。

ブロムを採取するには塩素法、塩ボツ法、電解法などがあるが塩素法が広く行われている。苦汁中ではブロムは主として MgBr<sub>2</sub> として存在しており、この溶液中に塩素を通じると塩素はブロムに比し化合力が大であるから次の反応によつてブロムを遊離するのである。



これにはクビールスキイ (Kubierschky) 法というのが多く用いられるが、そそは石の塔の上部より予熱された苦汁を滴下し、下法より塩素ガスおよび水蒸気を吹込むと塩素は上式の反応によつて液中に吸収され、ブロムは遊離する。これを冷却器を通して液化するのであるがなほ数 % の塩素を含み純度はあまりよくない。純度のよいものを得るにはさらに精製する必要がある、この際臭化鉄またはブロムカルシウム液を混じて再蒸留を行うのである。海水直接法による時は純度のよいものが得られる。わが国では月 15 トンを生産している会社もあるという。

当研究室においては、苦汁より副産塩、カーナリット、硫酸塩等を除いた濃厚苦汁を原料とし電解法によるブロムの製造の研究を若干行つたが、あまりよい結果は得られなかつたので報告は省略する。

ブロムの用途としては、ブロムエチル、医薬品、ブロムカリ、ブロムソーダ、染料などに用いられる。

#### 5. マグネシウム塩

いわゆる濃厚苦汁は MgCl<sub>2</sub> が主成分であるが、さらにこれを B.P. 160°C 附近まで加熱し冷却固体としたものは固型苦汁といわれるものである。戦時中はこれ等が金属マグネシウム製造の重要な原料とされ、理研金属その他 2~3 社において工業化されたのであつた。戦後金属マグネシウムの製造は行われなくなつたが、なお種々なるマグネシウム塩の原料として重要視されているのである。

金属マグネシウムの原料は MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O で示されるものであり、これを無水のものとして熔融電解するのが理想であるが、無水の状態にするのは困難であるため、脱水法および他の多くの方法が研究されたのである。当研究所第 4 部においても江上一郎教授<sup>3)</sup>は塩マグを原料とし炭素を混じて高温で塩素を作用させる方法を研究中である。しかし現在では苦汁中のマグネシウムは、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウムとして、或はマグネシアとして多くの用途があるのである。

濃厚苦汁に消石灰とか苛性ソーダ等を加えると Mg(OH)<sub>2</sub> が容易に沈澱してくる、もつとも現在海水を濃縮

して食塩を得る場合、濃縮前にマグネシウムを除去することが望ましいとされ、水酸化物として Mg イオンを除くことが考慮されている。

このアルカリによつて得た水マグの沈澱は、使用したアルカリの種類およびその他の条件によつて粒子がまなはだ小さいものとなり、母液との分離に困る場合がある。いい換えれば水マグ製造については、濾過あるいは乾燥ということが問題となるのである。

水マグの利用ということは現在話題になつており、ゴムの充填剤としての利用等が専売公社中央研究所や東大工学部永井彰一郎教授等<sup>4)</sup>によつて研究が行われている。

また酸化マグネシウムも対象となり得るもので、マグネシア煉瓦、マグネシアセメント<sup>5)</sup>あるいは薬品として多量の用途がある。筆者も数年前、濃厚苦汁を熱分解させ  $MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl$  の反応によつてマグネシアと塩酸の製造に関する研究を 400°C~850°C の範囲で行つた<sup>6)</sup>。これの工業化は現在困難のように思われるが、この方法でマグネシアセメントを製造している工場もある。

また炭酸マグネシウムも相当用途の広いもので、その製法はソーダ灰法と炭酸ガス法とがある。工業用としてはゴム充填剤とされ、また歯磨粉にも多く使用される。そのほか保温剤、医薬用としてもかなり使用されている。

当研究所第4部、野崎弘助教授<sup>7)</sup>は苦汁利用研究の一つとして電解処理を行い、塩素酸マグネシウム、過塩素酸マグネシウムあるいは次亜塩素酸マグネシウムを製造し雑草除去剤あるいは漂白剤等として役立たせようとしている。次亜塩素酸マグネシウムはいわゆるマグネシウム漂白粉であり、石灰漂白粉に比し、水に難溶であること、吸湿性のないことが特徴とされ保存に耐え、取扱いが容易であるという長所がある。

苦汁の利用としては現在、炭マグ、水マグ等を対象としたものが大いに注目されているといえよう。

## 6. その他

副産物として得られるものには、上記の外、芒硝、石膏等があり、これらは相当量得られるものであるから、その利用も充分考慮される必要がある。

また微量ではあるが硼酸の含有もあり、鹹水が濃厚となれば含有量も増加するから適当な方法によれば抽出することもできよう。

なお Wattenberg、石橋雅義氏等の研究で海水中には二十数種の微量成分のあることが報告されている。将来それ等のうち貴重な成分を回収する方法の研究なども当

然行われることであろう。

## 7. 結 び

海水を濃縮して塩を採取することは極めて簡単な操作と考えられるが、種々な不純物を含んでいるから能率よく操作するには研究すべき事柄が少くない。特に製塩操作がだんだん機械化されるにおよんで一層問題は増してくる。

同様に苦汁中の有効成分をおのおの分離し、精製し、これを充分利用しようとするには成分が複雑であるだけに製塩の場合よりも更に多くの研究すべき問題がある筈であり、実際またこれについての多くの報告もあるのである<sup>8)</sup>。

苦汁利用の実際方面を見ると、次第に重要視され、実行される傾向がみられる。参考までに昭和 24 年度のものであるが苦汁協会の調査によるものを記すと、関係会社 23 社による苦汁製品生産高は、ブロム 125,114 kg (95% 以上)、濃厚苦汁 197,283 石、カーナリット 4,303,955 kg、塩化カリ 53%—258,085 kg、57%—107,415 kg、58%—17,890 kg、60%—20,000 kg、液状塩化アルミニウム 83,809 石、固型塩化アルミニウム 4,928,818 kg

第 2 表

KOH	2 800 Ton	であつた。
KBr	200	なお最近の調査
KCl (51% 以上)	240	では苦汁を利用す
Br <sub>2</sub>	180	るため苦汁工場を
MgCl <sub>2</sub>	9,000	持つている塩業者
液体 MgCl <sub>2</sub>	12 (KL)	または団体の数は
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	110,400	14、その他苦汁を
CaSO <sub>4</sub>	200,000	処理するもの 16
MgCO <sub>3</sub>	20,000	があるそうであ
Mg(OH) <sub>2</sub>	60	る。第 2 表は昭和
		27 年度苦汁製品
		に關聯する化学製

品の生産見込高(福永氏調べ)であるが未だ苦汁利用は不充分であると思はれるので、この際われわれは少しでも有効成分活用に努力し、塩業の合理化を計りたいものと希つている。(1952. 7. 23)

## 文 献

- 1) 福永 範一：“製塩及苦汁工業”より
- 2) 岡 宗次郎：塩技術研究 1 27 (1947)
- 3) 江上 一郎：本誌 4, 10 月号 (1952)
- 4) 永井彰一郎：日塩誌；5, 16 (1951)
- 5) 同 同 5, 251 (1951)；6, 6 (1952)
- 6) 岡 宗次郎：学振、第 33 特。報告 87, (1949)；針宮典友、辻備：日塩誌 4, 47 (1950)
- 7) 野崎 弘：本誌 3, 10 月号 (1951)
- 8) 田中 泰夫：化学の領域 3, 224 (1949)；西田広三：化学工業資料 23, 39 (1952)；日塩誌、全般。