

海洋成分の完全利用の問題

——主として電解酸化處理について——

野 崎 弘・長 島 清 治・藤 代 光 雄

研究の経過

當研究所が、前身である東京大學第二工學部であつた當時の 1945 年 5 月に井口常雄學部長は、鹽の自給を目的とし當所から程遠からぬ海岸（千葉市黒砂町、敷地 49 坪）に容量 15 kW の電氣設備をもつて、日産食鹽 30 kg を目標にした電氣製鹽を開始した。その後當學部の瀨藤象二教授は製鹽委員長となり 1947 年 3 月頃まで製鹽をつづけた。この間兼重、藤高、菊池の各教授が協力した。その後、鹽の需給狀況と電力事情とが變化して、電氣製鹽は原則として中止し、1947 年 4 月からは海水の化學的利用の研究が主題となつた。委員長としては岡守次郎教授がこれに當つた。

これより前に橋助教授は天日および風力による海水の濃縮を研究し、兼重教授は蒸氣壓縮式による蒸發法を研究した。

横道となるが蒸氣壓縮法による製鹽を加壓式製鹽と稱している。これは海水から蒸發して、でてくる蒸氣を壓縮することにより、温度の高い蒸氣として再生加熱に用い、濃縮の目的に用いるもので通常の蒸發では鹽 1 t を作るに 49,000 kwh が必要であるのに、この方法によると現在 3,500 kwh で足りている。加壓製鹽の生産はまだわずかで昨年度は 1,660 t 全體の製鹽の 0.4% にすぎないが、この方法による生産ならびに設備も目下増加の傾向にある。

さて前にもどつて藤高、菊池兩教授は海水煮つめ用鐵電極の腐蝕理論を、岡教授は主として苦汁から加里鹽の製造を、武藤助教授は苦汁成分の迅速分析法を研究した。その後 1950 年 4 月になつて海水利用研究の一部として筆者は電解酸化處理を試み現在に至つていゝ。

以上は食鹽事情が國內の特殊な狀勢から發生した當研究所の海水利用の現在までの経過であるが、いま電解酸化處理の一研究を述べながら日本全體の海水利用工業の特性をながめ、われわれの今後の行くべき道を明にした。

電 解 酸 化 處 理

海洋の組成は^{2), 7)} 場所的の差が少く、ほぼ一定である。その大部分の 96.5% が水で残りは 3.5% の無機鹽類をふくんでいる。この無機鹽類の各成分の割合をみると、その約 77% が食鹽（海水全體からみると 2.7%）で、鹽化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどマグネシ

ウム鹽が合せて 16%、硫酸カルシウム、炭酸カルシウムがカルシウム鹽として 4%、加里鹽が 2%、1% に満たない臭素、さらに一桁小さいストロンチウムと硼素その他 20 數種の微量物質がふくまれている。

さて海水を何等かの方法で水分をのぞいて行くと、まづ前述のカルシウム鹽の大部分が析出し⁵⁾、つぎに食鹽が分離する。海水中の食鹽のほぼ 90% をとつたあとの殘液を苦汁を稱している。食鹽 1 t に對してほぼ苦汁 1 t を産する計算となる。苦汁の成分は製鹽の方法、條件などによつて一定しなかつたり、貯藏中に若干成分が變化するので海水ほど一定した組成をもつていないが大體ある範圍の組成と性質をもつている。比重が常溫で 1.26 ~ 1.32 (Bé 30 ~ 35)、鹽化マグネシウムが 15 ~ 20%、硫酸マグネシウムが 6 ~ 10%、食鹽 4 ~ 7%、鹽化加里 2.5 ~ 3.5% をふくむほかに 0.3 ~ 0.4% の臭化マグネシウムがふくまれている、その他の微量物質もすべてこの中に集められているものとしてよい。このように幾多成分の混合溶液である。臭素分以下の少量成分はのぞいて考えても H_2O , $MgCl_2$, KCl , Na_2SO_4 , $MgSO_4$ の 5 成分系である。さらにこれら成分の間に種々の複鹽が存在しう。いまかりに 2 つの成分からなる複鹽がおのおの 3 種あるとすると、5 成分系よりあらはれる可能性のある化合物の種類は 35 種類となる⁴⁾。

いまこの混合溶液からある成分を純度よく收率よく捕集することが目的である。

わが國ではこの苦汁處理は第一次世界大戰のときから研究がはじめられ、先人の努力によつて膨大な研究結果が蓄積されている⁸⁾。これについての優劣は輕々しく論ずることはできないがこれを通覽したとき苦汁からある目的物をうるには、經濟的意味をふくめればもちろんのこと、たとえこれを度外視しても無から有を生ずるほどむづかしいものであることがわかる。

そこで從來の化學法による成分分離の困難性を認めて

四圍海に圍まれた島國日本は、海水の主要成分食鹽の外、マグネシウム、加里、ブローム、ストロンチウム、硼素……と重要物資を採ろうとすれば、無償でいくらでも手近にひかえている。ところか食鹽だけで年に 100 萬 ton 約 150 億圓以上を輸入している。これはなぜであらう。また膨大なこの外鹽、加里鹽、マグネシヤ等の輸入を驅逐するにはどうしたらよいか。科學技術者の力にまつところ真に大なるものがある。

苦汁をそのまま電解加工するか、または電解的分離の道をひらこうとしたのが電解處理の目的である。隔膜なしで電解酸化をし、液中に鹽素酸根 (ClO_3^-) を生じさせこれを除草液として用いることを最初に試みた。

電解は食鹽から鹽素、ナトリウムを作るときの要領と同様である。電解槽は耐酸陶器 80 l 入の丸型、陰極は鐵板、陽極は黒鉛または磁性酸化鐵電極、後になつて過酸化鉛極をも用いた。電解液温度は $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 、電流密度は 2 A/l である。常法により重クロム酸加里を 2 g/l 、鹽酸を滴下し液を微酸性にしながら電解を行つた。電解酸化効率は NaCl から NaClO_3 の電解酸化ほどよくはない。これは液中に硫酸根をふくむため仕方のないことである。その上電極の消耗もひどい。鹽素イオン Cl^- の含有率が減少するにつれて酸化効率は次第に減少する。これらの詳細は別報によることとして結論的に次のようになる。

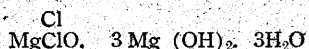
(1) 電解酸化處理をして ClO_3^- を生じさせた苦汁液は除草液として有力なものであり ClO_3^- 15 g をふくむ液は 1 平方メートルの雜草をほとんどその種類をとわず枯らすことができる。電力になおして 1 kWh の電力を用いると 10 平方メートルの除草が可能である。

(2) 液中に ClO_3^- を 80 g/l 位までふくませたときの電解酸化効率は平均 35% 程度である。この効率ははなはだ悪い。ただし残餘の電氣量の大部分は多量の白色沈澱生成のために使われた。

除草液は開墾用、鐵道線路の除草などに用途が見出される。ただし溶液では運搬に不便である缺點がある。除草液としての電解處理は所内の除草を若干試みただけで終了とした。

その後電解酸化處理に當つて生ずる前述の白色沈澱について東京工業試験所の内田章五氏および京都大學石橋雅義氏などの口頭による發表があり、興味ある化合物であることが次第に明になつてきた。

このものはさらさらして水はけがよく、取扱ひやすい純白、水に難溶性 ($0.01 \sim 0.02\%$)、比重 (25°C) 2.16 の化合物である。 100°C で 1 時間乾燥して恒量になつたものについて、マグネシウム、全鹽素、有効鹽素を分析し熱天秤によつて熱分解曲線を得、これを解折した現在までの結果によればその化合物は、



の一定組成を有するものと推定される。化學名は鹽基性鹽化次亜鹽素酸マグネシウムの三水鹽とも稱すべきものである。この化學式をもつてかゝれた化合物に関する文獻は外に見當らない。ただしこれと同一かまたは類似化合物と思われる文獻が、Gmelin の無機化學全書および Ullmann の工業化學全書に示されている。ウルマンでは $\text{MgClO}(\text{OH})$ として有効鹽素 23.6% 、グメリンでは分子式の記載はなく、有効鹽素 43% としてある。わ

れわれの得たものは有効鹽素として 20% である。なほグメリンには應用として魚肉の貯藏劑、醫藥用消毒塗布劑としては刺激性がないとしている。

當研究所において應用方面を研究したのでつけ加えると、一つは漂白劑としての用途である。鐘紡澁川工場で小越修氏の好意により通常の綿布について漂白試驗をした。鹽酸々性 $\text{PH} 4$ で 1 時間處理した結果は第 1 表の通りであつた。

第 1 表

	經 方 向		緯 方 向	
	強 度	伸 度	強 度	伸 度
現 場 カ ル キ	33	25	29.5	22.5
新 漂 白 劑	17	20	14.0	21.0

この結果で白度は新漂白劑の方が大であつた。だし表のように現場カルキにくらべ強度、伸度が小さいのは漂白條件が強すぎたため、これは條件の調節によつて改善されることはまちがいないことである。要するに纖維の漂白劑として使用可能との結果である。

ちなみに昭和 25 年度第 2 四半期のわが國のクロールカルキの使用量は高度、低度漂白粉合せて $11,500 \text{ t}$ であるから、この方面の需要量は相當なものであることがかる。

つぎに新化合物の淨水劑としての適否を試験した。その結果が第 2 表である。これは千葉縣水道課の山内技師

第 2 表 殺 菌 試 験 表

時 間		1 時間後	2 時間後	24 時間後
試 料	一 般 菌	400	400	400
	大 腸 菌	(150,000 ~ 170,000)		
0.1% 新劑添加	一 般 菌	300	150	0
	大 腸 菌	9,500	2,600	0

の協力により行われたものである。表中の數字は生存している菌の數に比例する値である。これで見ると新藥劑は殺菌力に速効性はないことがわかる。24 時間後には効果があらはれている。これによつて水道水などに直接用いること困難である。ただし農村漁村などでこれを錠劑にして前日投げこんでおき翌日に使用する井戸水の消毒にははなはだ好適なものである。藥學關係の人の話によれば戦時中井戸水などに用いる新しい消毒劑の要求が強かつたという。それは從來のカルシウム鹽の漂白劑は吸濕性があつて保存に不便で効力もおちるからで、いまの漂白粉は吸濕性絶無、安定保存に耐え殺菌消毒力の持続性が大であることが從來品にすぐれている。

以上は高級藥劑としての用途であるが、つぎに大量粗大な用途としてこれをマグネシアの原料とすることである。目下日本では朝鮮、滿州からきていたマグネサイト

鎂 ($MgCO_3$) がいないためマグネシウム源に不足している。この不足を米國の好意で、チエソコ、カナダ、印度あたりから輸入して補っているが、これによらなければ海水中のマグネシウムに頼らねばならない状態にある。すなわち海水中のマグネシウムを苛性曹達または消石灰を加えて水酸化マグネシウムとして沈殿させ、これを原料として製鋼、造船などに用いられる、マグネシヤ、マグネシヤセメント、マグネシヤクリンカーの生産が要求されているのである⁶⁾。

電解酸化処理法で捕集して得られたマグネシウム化合物は $600^\circ C$ でやけば完全に MgO となり極めて高純度のものとして得られるから、従来法による CaO の混入の缺點を補うことは確實である。正確のことはわからないが價格の點で難色があるとしてこの方面の用途に不適でも、高純度マグネシヤという意味で今後各種の用途が期待される。

一方この酸化処理で苦汁中からマグネシウム分の大部分をのぞくことができる。これが當處理の特徴の一つである。いままでの實驗によると $0.5 g Mg^{++}/l$ の値を得ている。殘餘の成分は大體において加里鹽と芒硝である。この兩者の分離は Mg^{++} 分がある場合にくらべはるかに容易なものである。殘液をさらに電解酸化して加里鹽をマツチの原料である鹽素酸加里として採取する可能性は十分に存在して有望である。

以上要するに電解酸化處理は製品としてマグネシウムの不溶性鹽を得て諸用途に供する外に、苦汁の有効成分の分離法として役立たしめ得る。

なおこの處理では硫酸根を相當量ふくむ溶液中の電解酸化であるから電極が問題である。横濱大學の柴崎氏製過酸化鉛電極 (外經 6 cm, 厚さ 7 mm, 長さ 50 cm) を用い近く試験する。ターミナル部分の過熱による電極の崩壊さえなければ満足な結果が期待される。その他 Mg 鹽の生成機構およびエネルギー關係にも若干不明の點があり新用途の開拓とあわせ研究がのこされている。

以上は海洋成分の完全利用のために、電解酸化處理という從來と異つた方法による研究の一報告である。本研究はそれ自身として意味があり、研究は未完成であるが日本における海洋の化學的利用研究の一部をなすことにはまちがいない。それだから全體の海水利用の勢がいかなる現状にあるかを理解し反省することは必要なことと考える。

よつてつぎに日本の海洋成分の完全利用、換言すれば製鹽業および苦汁工業の現下の諸問題を検討することにする。

現下の諸問題

食鹽が日常生活にまた工業上にいかに重要であるかは今さらここに述べる必要もないことである。常時にはほ

とんど無關心とされる鹽が一旦不足すると終戦後狂氣のように製鹽熱が全國にひろまつたことからその必要がうかゞわれる。これは主として人間の生理的欲求からであつたが、工業諸製品の原料として一國の産業發展に影響をもつ基礎物資である、曹達灰、硝子、石鹼、輕金屬、人絹、爆薬とその用途は枚舉にいとまないほどである。

食鹽の使用高を太平洋戦争前の 1939 年頃と昨今の状況とでくらべて見ると食用鹽は大差なく 80~100 萬 t 使用し、工業用鹽として戦前は 140 萬 t 位まで使つたことがある。戦後はずつと少くなつたが、その後上昇し昨年度は 78 萬 t となり 1951 年度は第 2 四半期だけで 30 萬 t をこえており、今年度は 120 萬 t に達するであろう。工業用も戦前なみに近づいてきたことになる。一方鹽の内地生産はどうかと見ると内地産鹽が戦前は 65 萬 t 程度であつた。昨年は颱風などの影響もあつたが、その生産は 43 萬 t にすぎなかつた。不足分は輸入である。このように内地産の鹽だけでは食料鹽ですら不足である。工業用鹽を加えれば年に 100~150 萬 t が輸入にまなねばならない。現在エジプト、スペイン、臺灣、イタリーなどからきている。

ここにわが國の鹽業が外國鹽との價格の競争で純度のよい食鹽を能率的に大量得ようとする努力をつづけなければならぬ宿命があるのである。

一寸素人考えによると海水を煮つめて鹽をとる位何でもなさくに思えるが決してそうではない。天候と地勢に支配される鹽田法による製鹽は、多雨多濕で海岸に粘土質をもたない日本としては、これ以上急激な生産の増大を望むことはできない。わが國で目下有望視される加壓製鹽にしても經濟的には大量の輸入鹽との競争が絶望ではないが決して榮ではない。

その原因は何のためであろう。なるほど四國海にかこまれた島國日本は無價の海水が無盡蔵にあたえられている好條件がある。しかし鹽業成立のためにこれだけでは決して十分な條件ではない。つきつめていくと根本問題はやはり日本がエネルギーに乏しい國であることに原因している。また食鹽採集のための消費エネルギーの外に裝置の腐蝕とか鑛石などの問題がある。しかしこれとても結局はエネルギー消費の問題と考えてもよい。

要するに鹽 1 t 當りのこの消費エネルギーの大小およびエネルギーの價格が外鹽との競争の根本問題である。

いま數字的考察をすると次のようになる。食鹽が純水にとけ海水程度の單なる食鹽水になつたとする。これから食鹽を固體としてひき出すためにはどんな方法をもつてしてもエネルギーが必要で筆者の計算¹⁾によると、その最小エネルギーは約 $200 kWh/NaCl$ である。實際の海水では他成分が混在するのであるから、この數値はさらに大とならざるをえないのである。

加壓式製鹽の最も能率のよいものでこの値の 10 倍位

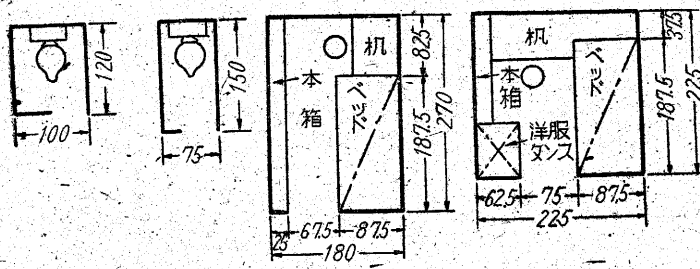
のエネルギーを使っている。能率の悪い戦後の電気製鹽では100~200倍のエネルギーを消費した。このエネルギー源が輸入鹽の場合は極めて安価な熱源を用いているところに外國鹽の壓迫が生れるわけである。

製鹽副産物すなわち苦汁工業²⁾でも立場は食鹽の場合と全く同じである。長くなるので詳細は略するが加里工業は第一、第二次世界大戦で全く同じ興亡の歴史を2度も繰り返した。ブロム工業、マグネシウム工業もほぼ同様である。このように従来わが國の海水工業はある特殊の國際狀勢または國內の補助金制度の保護のもとにのみ成立しこの情勢が一變すると沈滞のやむない状態に至っている。では今後われわれはどんな方向に進むべきか。それには先輩の貴い業跡の上に、さらに新しく科學技術を取り入れ、目下の海水利用の諸問題を解決しわが國獨自の方法を確立する以外にはない。例えば鹹水中の硫酸根の除去、稀金屬をふくめた副産物の利用確立、イオン交換樹脂の應用問題、冷凍製鹽、風力地熱の使用、罐石防止、海水の直接電解と巨細にわたる諸問題の科學的解決が切望される。これら諸問題についていま論評することはしないが、海水の直接電解について若干附言して本稿を終りとする。

前に述べたように年に、總計150t萬の鹽が不足で輸入される。これは主として工業用鹽に用いるものである。

(57頁から續く) 住居の標準單位について

これを各部屋について見ても同じ程度の使い方のもので面積が減少し、同面積では有効度が高くなっている



第7. 圖

◇洋風便所の兩單位の比較

幅は75cmで十分であるから明らかに右圖の方が有効度が高くなり、さらに面積は8%減少する。

◇寢室の使用例

左圖は1間×1間半のいわゆる3疊間、いたずらに深さが増しているのにくらべてほぼ同面積の右圖の方が有効度が高い。

ことは第7圖の例を見ても明らかであろう。

扉の高さは18基本單位(1.75m)および19基本單位(2.25m)を使用し、天井高は普通住宅では22基本單位(2.25m)を使用する。小さい窓は4基本單位(50m)×6基本單位(75cm)を使用している。

6. 標準單位研究の今後の方向

使用例をあげれば多くあるがそれは表にゆずること

る。この工業用鹽のうち72%の約100萬tがソーダ工業用である。このうち海水から直接アルカリ電解が可能になれば、當面の問題が大半解決したも同然である。このようにして海水の直接電解の解決に相當の力を注ぐべきものとする。この場合海水をそのまま電解處理にもつて行くことは無理であろう。天日濃縮法または加壓法などを併用し、まず濃度をBé 6~7°まではどうしても濃縮し、次に電解法又は化學法により、カルジウムおよびマグネシウム鹽をのぞき精製鹹水を得、これについてアルカリ電解を可能にすべきものとする。芒硝を可成りふくんでいることになるがこれは電解操作により解決策はあると思われる。

以上要するに日本鹽學會長田中新吾氏³⁾の指摘したように科學技術の基礎の上に、わが國獨特の海洋の化學的利用を確立させたいものである。(Aug. 10, 1951)

文 献

- 1) 野崎 弘; 海水より食鹽をうるための最小エネルギー, 工業物理化學1(昭23), 149.
- 2) 福永範一; 製鹽及苦汁工業, 156.
- 3) 田中新吾; 日本鹽學會誌5(昭26), 2, 51.
- 4) 岡 俊平・門田 裕; 析出鹽の種類及析出限度の計算, 日鹽誌4(昭25), 3, 8.
- 5) 石橋雅義・村上敏清; 鹽類析出機構の化學的研究, 日鹽誌4(昭25)3, 51.
- 6) 永井彰一郎; マグネシウム鹽の利用問題, 日鹽誌4(昭25), 4, 1.
- 7) 鈴木 寛; 海水の化學工業的利用, 電化9(昭16), 11, 387.
- 8) 岡 俊平; 海水より加里鹽の採集(略説)電化11(昭18), 6, 186.

にする。(第1表)建築標準單位の特徴として挙げなければならないのは、他の機械に比べて同じような部分が多く、したがって可置換性が非常に大きいことである。

そしてそれに反して、扱う対象が人間である場合が多いために他の機械部品などに比べてその性能を非常に把握することが困難であり、この點の精密科學化は將來の労働エネルギー分析方法、心理學的發展などにまつことが多い。ただ現在のところは原始的な實驗試作に頼る以外に方法はなく、このような標準單位をつくりだしてもそれが眞にどれだけすぐれているかを直接的に判斷することはむずかしい。そのことがこの單位の場合でも一應市場寸法をある程度目安にすることを可能にした原因でもある。

以上大體木造によるものを主として述べたが、この標準單位は鐵筋コンクリートや鐵骨に使用することもある。現在もすでにこの方向に研究を進めている。將來の課題として私はこの系列の検討はいうまでもなく、この系列中での使用頻度の測定、一般用系列の單純化が特に必要であると考えている。

この試作研究には村井敏二、吉田秀雄、嶺岸泰夫の大學院研究生が協力してきたことを附記しておく。