

291-92



1200501363941



5

成美堂書店



始



291-92



農業教育研究会編

農業教育パンフレット

農學博士 麻生慶次郎
合成アンモニア及び之より
製造せらるゝ新肥料に就て

5

成美堂書店



例言

革新するべき今後の農業教育は、如何なる方圖と歩みをとるべきであらうか、農業本然の姿と、傳統の殻を脱した革められたる教育理念と、農業の眞使命に燃ゆる農士魂の陶冶鍊成こそは、その主要なるものであらう。近時文部省が開設せる長期講習會は是等の見地に立つ今後の革新農業教育への最適施設であり、之を受講者のみにとゞめるには餘りに貴いものである。講義の速記を本とし講師の嚴密なる校正と補述を得たるものが、即ち本叢論である。全論を纏めて一冊ともしたが、又便宜を思ひ分冊して二十餘部とした。

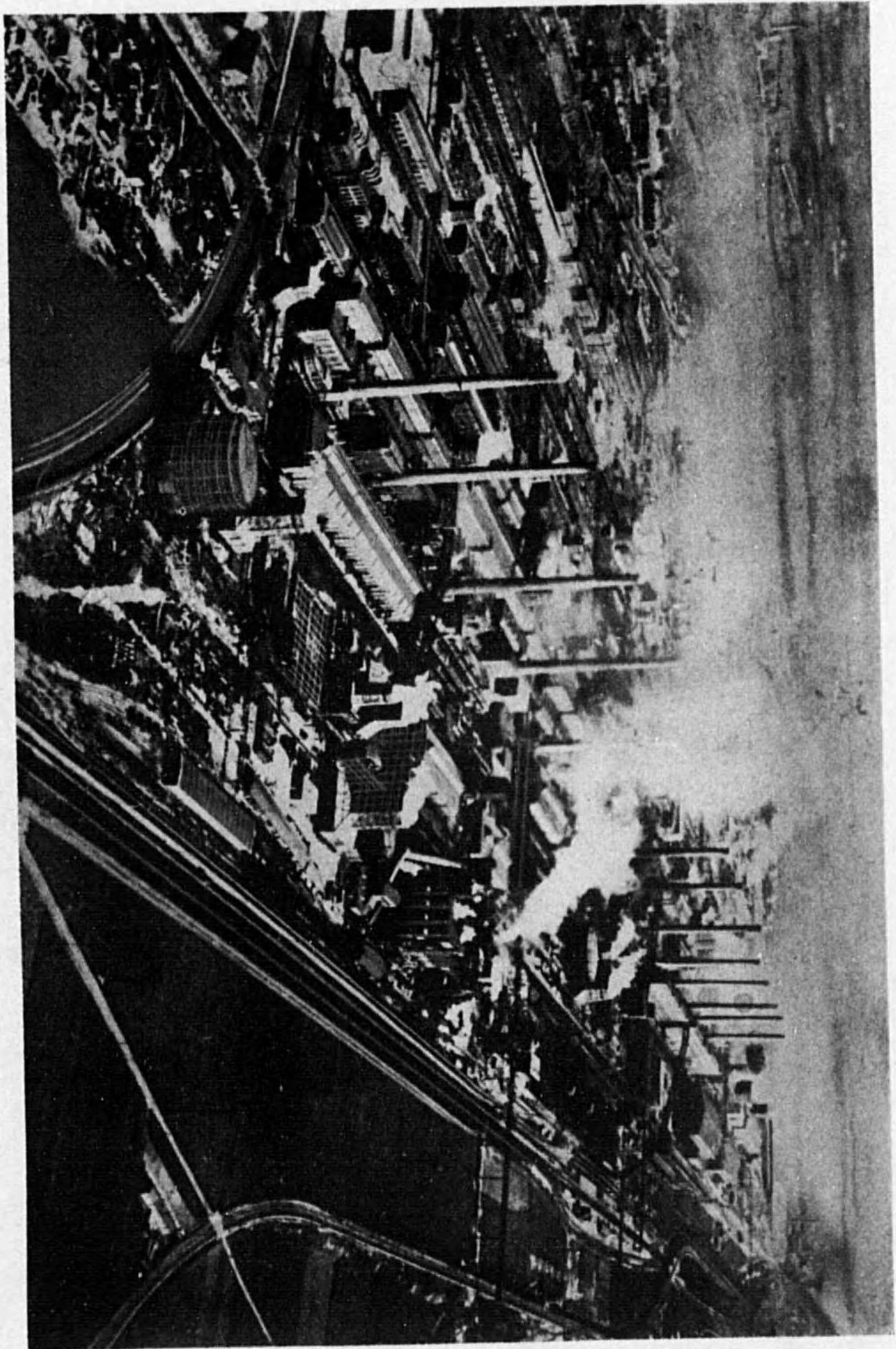


農業教育研究會

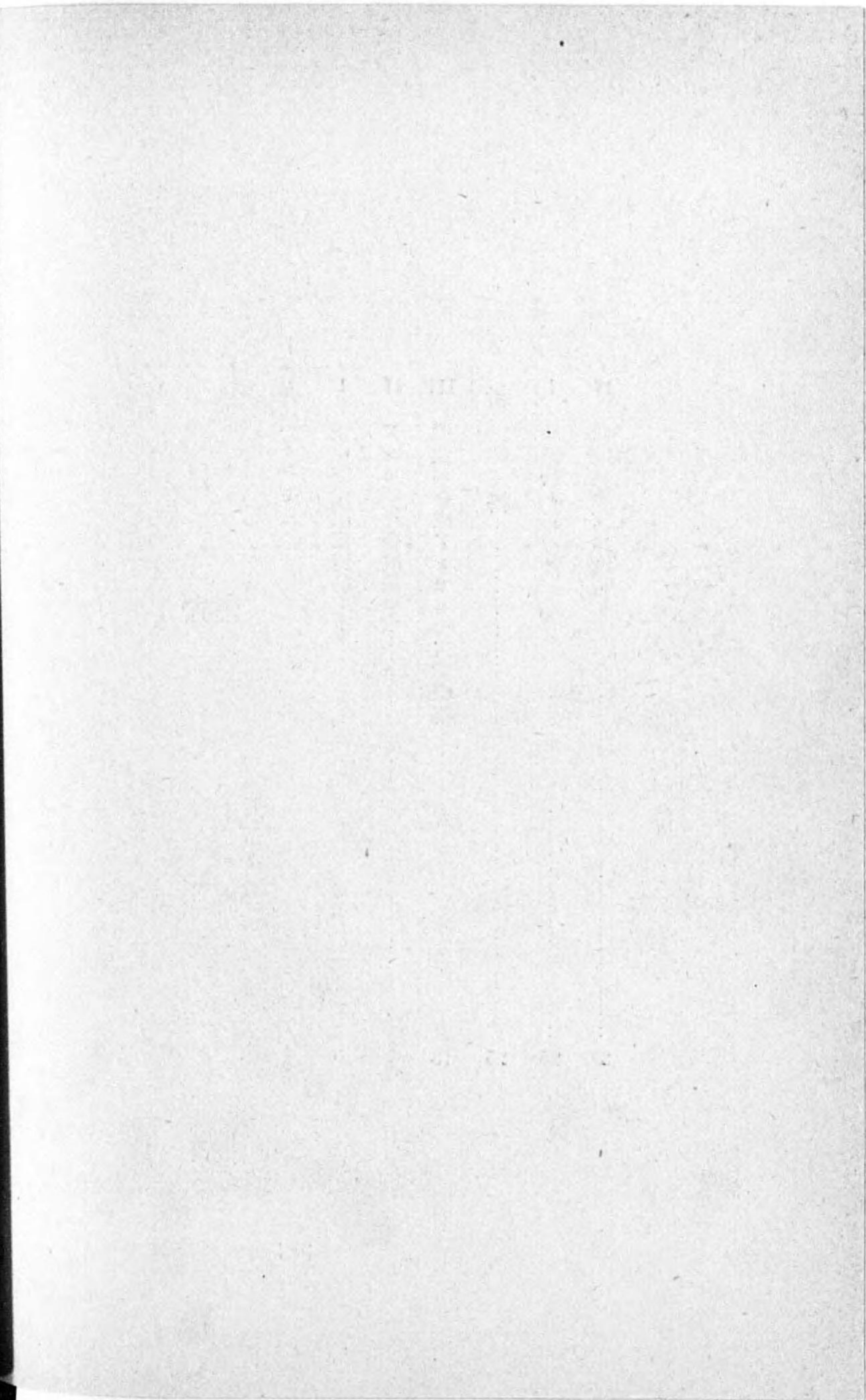
291-92

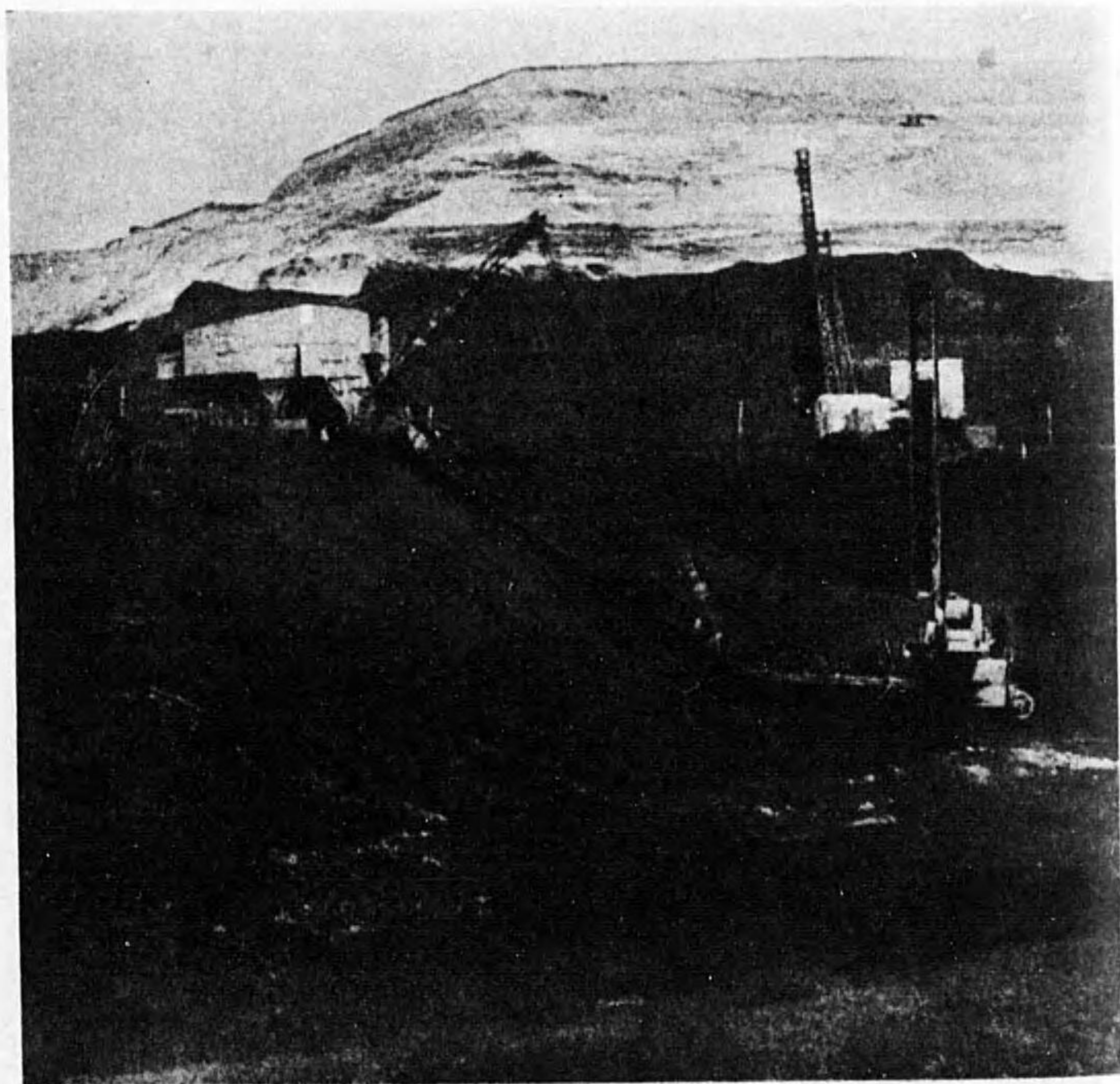
目次

1	合成アンモニヤ	1
I	空中窒素固定肥料	1
II	アンモニヤ合成法	7
III	獨逸の合成アンモニヤ工業視察	18
2	新肥料	25
I	新肥料と其の特性	25
II	新肥料の施用法	29



望全場工ナイロ

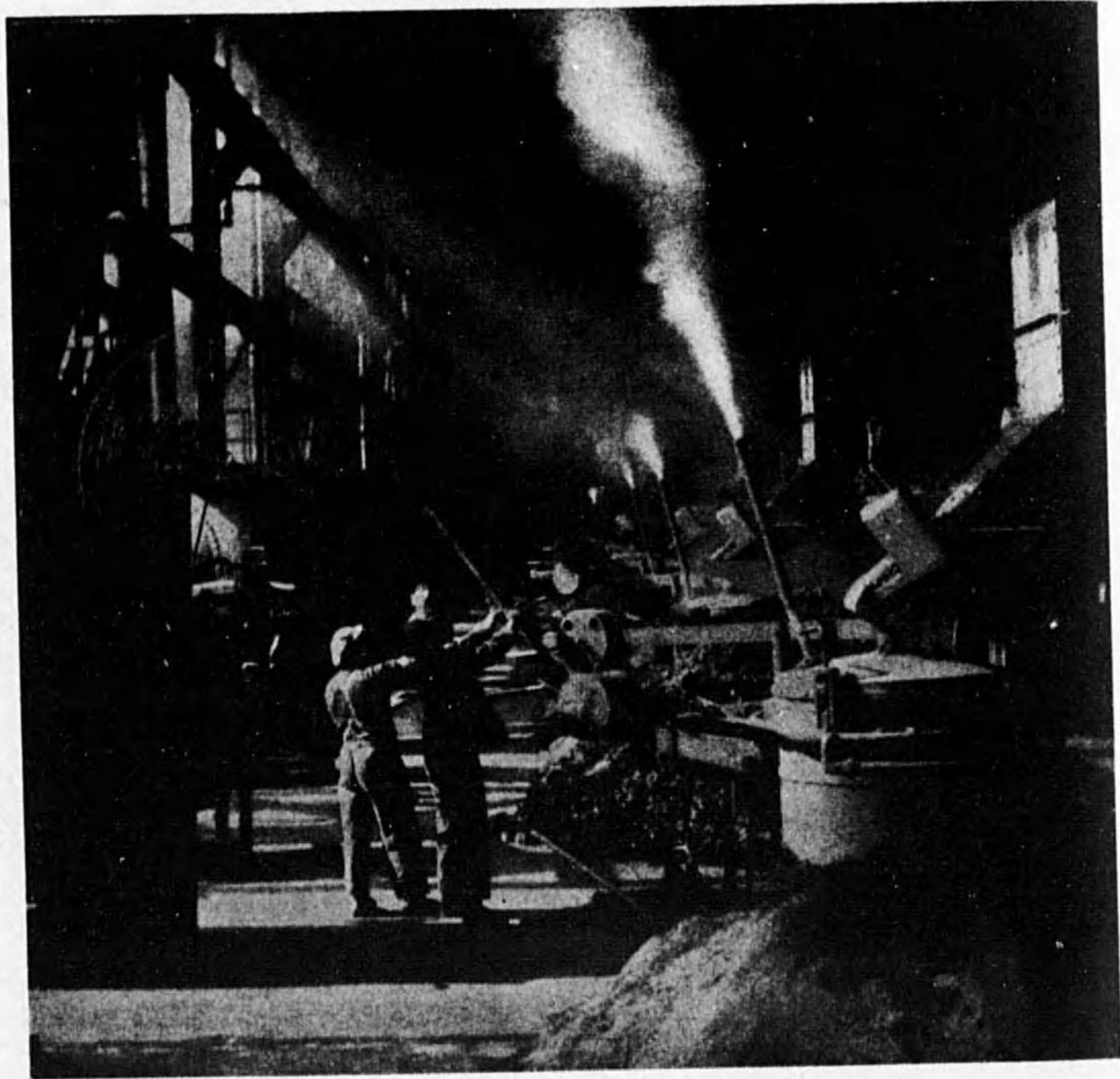




坑 炭 褐

(Leuna, Merseburg)





所 造 製 斯 瓦

(Merseburg)





合成アンモニヤ及び之より

製造せらるゝ新肥料に就て

農學博士 麻生慶次郎

1 合成アンモニヤ

I 空中窒素固定肥料

合成アンモニヤは空中窒素を固定して製造するものであるから、此の合成事業は今日に於て窒素肥料製造上最も重きをなすものである。元來窒素と水素とは化合し難いもので、通常の温度にては勿論、高温度にても化合せず、又電氣の火花を通じても、或は電流を通じても容易に化合してアンモニヤにならないものである。空氣中には非常に多量な窒素が含まれて居る。地球面一エーカー上に存する窒素は、實に三萬噸餘であるといはれて居る。何かの方法に依つて、此の窒素と水素とを

直接に化合させてアンモニヤとしたならば、安く窒素肥料の供給が出来るだらうといふので、以前から多くの學者が研究した。

最初に工業的に空中窒素固定肥料を造ることに就て成功したのは、アンモニヤを合成し得たのではなく、空氣中に電氣の火花を通じて、空氣中の酸素とを化合させて酸化窒素となし、之より硝酸を造るといふことであつた。空氣中に電氣の火花を通じて酸素と窒素を化合せしめ得ることは、既に一七八五年に Cavendish 氏によつて實驗されたが、此の理を應用して、空中窒素を固定して肥料とすることに就いて、工業的設備をしたのは Bradley 及び Lovejoy 氏である。兩氏は一九〇二年ナイヤガラの水力を利用して電氣を起し、其の電氣を用ひて空中窒素と酸素とを化合させて肥料とすることを企てたのが初めである。併し其の設備殊に機械的方面の事が宜しきを得ず、一九〇四年に至り中止した。

一九〇三年に諾威の Birkeland 及び Eyde の兩氏が特別の電氣爐を考案して、空中窒素と酸素を化合せしめ酸化窒素となし、之を水と化合させて硝酸となし、更に炭酸石灰と作用させて硝酸石灰を造つた。其の後電氣爐は Schöherr, Pouling 等の諸氏に依つて種々改良せられたのであるが、

要するに斯る方法にて硝酸石灰を造ることは、割合に電氣を多く要するのみならず、硝酸鹽類は空氣中の濕氣を吸収し易く、配合肥料の原料としては不適當である。併し歐羅巴に於ては空氣が乾燥して居るから、此の肥料も一時は相當に用ひられた。硝酸鹽類は水田に不適當であり、尙氣候の關係上空氣中の水分を吸収して溶解する缺點があるから、本邦農業上重要なものとはいへない。

獨逸の A. Frank 及び N. Caro の兩氏が空中窒素を固定して石灰窒素を造ることに成功した。即ち石炭と石灰とを高熱しカーバイドを造り、尙一〇〇〇度餘の高溫度に於て之に空中窒素を作用させて Calcium Cyanamide (Ca CN_2) を製造した。勿論生産物はカルシウム、シアンアミドの外に尙多少残りのカーバイドと石炭とを混じて居るが、之を石灰窒素と名づけたのである。此のものは動物にも、植物にも、有害なものであるが、土壤中に入れるとシアンアミド態の窒素が變化してアンモニヤ態となり、肥料となることが發見された。此の方法を發見した Frank の息子が、石灰窒素を肥料として用ひることに就いて一九一〇年にバテントを得た。最初に伊太利に石灰窒素製造工場が設けられ、其の後世界各地に此の種の工場が設立され、本邦にも此の種の事業起り、一時は石灰窒素が空中窒素固定肥料中の主なるものであつた。

獨逸の Haber が一九〇六年に空中窒素を直接に水素と化合させ、アンモニヤを合成することに成功し、遂に工業化されたのである。即ち Haber 氏は Bosch 氏と共に研究して、一九一三年に大規模に合成アンモニヤを製造する工場を Oppau に建設し得たのである。

此のアンモニヤ合成法は、其の後多くの人々に依つて改良され、非常に進歩發展し、今日にては種々の製造方法が行はれて居る。

要するにアンモニヤ合成法は、初めは割合に多くの設備費を要したが、漸次改良進歩して、前述の電弧法や石灰窒素法に比して割合に廉價に空中の窒素を水素と化合させて、アンモニヤにすることに成功した。

今日では硫酸アンモニヤの主なる原料は空中窒素より製造した合成アンモニヤであるのみならず、此のアンモニヤを酸化して硝酸を製造することも亦經濟的廉價に出来ることゝなつた。

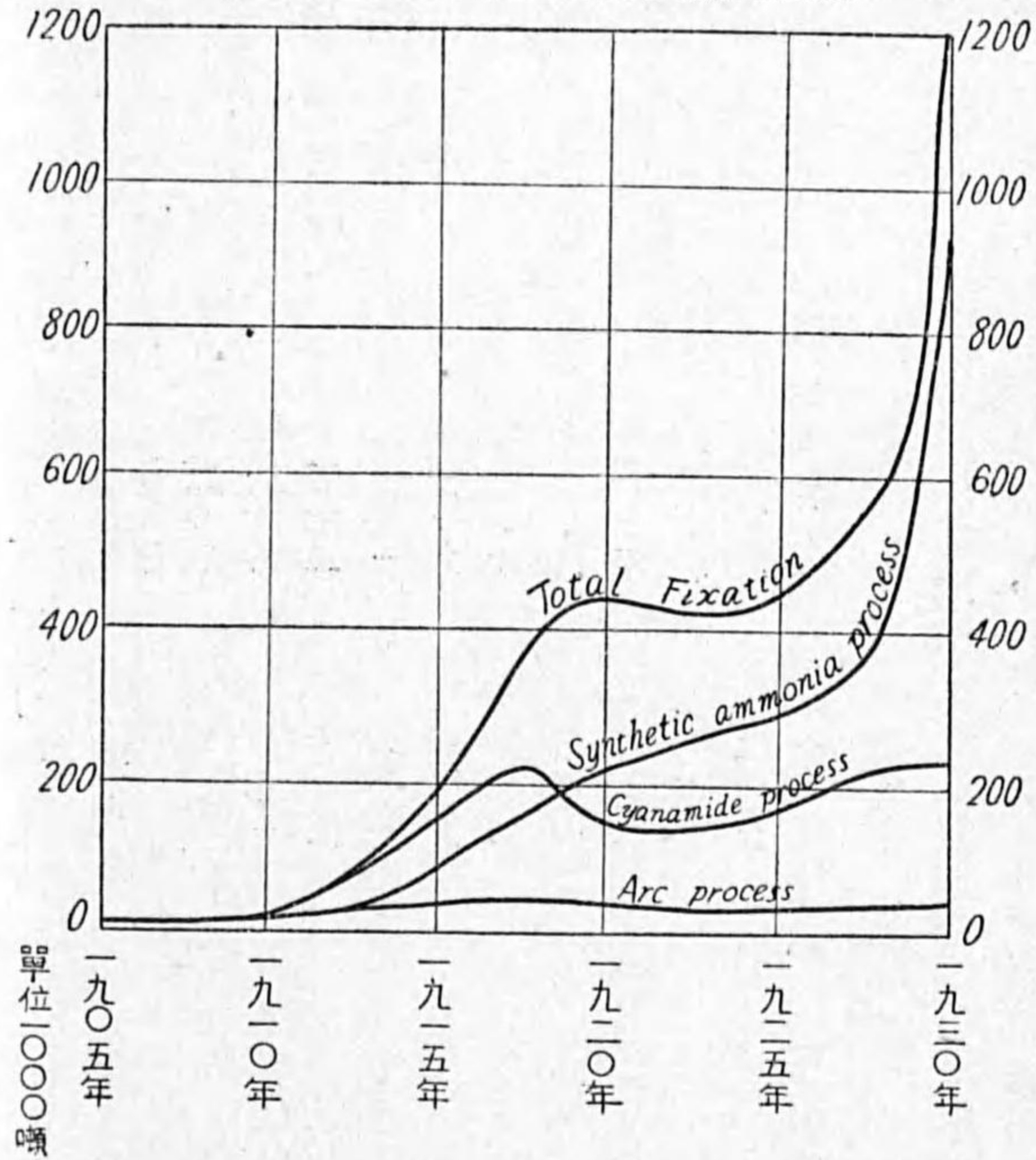
世界に於ける各種窒素の生産割合は次表の如くであるが、如何にアンモニヤ合成法が最近隆盛になつたかを知ることが出来る。

世界に於ける各種窒素の生産割合

年次	窒素總量 (單位千噸)	天然產 窒素	副生アンモ ニヤ窒素	合成窒素 %
一九〇五	四一五・〇	六七・七%	三二・三%	—
一九〇七	四八二・〇	六一・一	三八・八	〇・一
一九一〇	六一八・三	六三・九	三三・三	二・八
一九一三	七八四・一	五六・一	三六・二	七・七
一九一五	六四〇・九	四三・九	四二・七	一三・四
一九一七	一〇〇六・七	四七・二	三三・〇	一九・八
一九一九	七六一・九	三六・一	三四・三	二九・六
一九二一	七三五・五	二九・〇	三四・〇	三七・〇
一九二三	九八一・六	三一・五	三三・五	三五・〇
一九二五	一三九七・三	二九・二	二六・一	四四・七
一九二七	一四五一・三	一八・二	二六・九	五四・九
一九二九	二三六二・四	二二・四	一八・七	五八・九

前表の天然產窒素とは、未だ化學的に空中窒素を固定することが出来なかつた時代に、盛に使つて居つた智利硝石類の窒素であり、副生アンモニヤ窒素とは、石炭瓦斯及びコークス製造の副産物

諸種窒素固定法定に依る世界生産額



として得らるゝアンモニア液から硫酸アンモニアを製造した窒素の量である。其後合成窒素が出来たのである。

此の表に依り一九〇七年頃の窒素の割合を見ると、智利硝石の使用量が最も多く、副生アンモニア鹽之に次ぎ、合成アンモニアは極めて少かつたが、急速に其の製造が盛になり、一九二三年頃は三者殆んど相近い数となつた。一九二九年には天然産窒素及び副生アンモニア窒素は

其の割合が少くなり、合成アンモニアの窒素が五割以上になり、以後益々發展して世界に於ける肥料用窒素の大部分は合成窒素になつて來た。

各種の空中窒素固定法の發達は、右の表に示した如き曲線となる。此の表に依れば、電弧に依り硝酸石灰を造る法は、其の後餘り發展せず、石灰窒素法は一時盛になつたが、其の後合成アンモニア法に押されて、其の割合が減少したのに對し、合成アンモニア法は急速の勢を以て發展した。

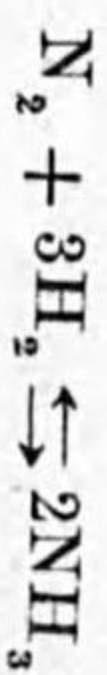
II アンモニア合成法

今日に於ては空中窒素の固定はアンモニア合成法が最も主なるものである。元來窒素と水素とは直接に化合し難いものであり、高温度の熱力でも、電氣でも、窒素と水素を化合させてアンモニアとすることは不可能なものと考へて居つた。

一八四六年に Regnault 氏が窒素と水素との混合物に電氣火花を通ずると、アンモニアを合生することを認めた。併し其のアンモニアの生産量は極めて僅かなものであつた。其後多くの學者に依りアンモニア合成に關する研究が行はれ、一八八一年に Johnson 氏が白金海綿に窒素と水素の混合物を通過させると、一時間に〇・〇〇五九瓦のアンモニア(NH₃)が生産されるといふ報告をした。

併し此の場合に用ひた窒素は、亞硝酸アンモニヤから製したから、是と同時に酸化窒素を生ずる。此の酸化窒素を硫酸鐵の液に通じ之を除いたが、十分除き切れなかつた爲、アンモニヤ合成に用ひた窒素が不純であつと思はれるから、實際は成功して居らなかつたと考へらる。

其の後長い間窒素と水素と直接に化合させてアンモニヤを合成することは出来ないと思へて居つた。然るに獨逸の Haber, Nernst 氏等が化學平衡論の方から研究して、電氣を用ひないで高温度高壓で、窒素と水素との混合物からアンモニヤを容易に生成し得ることを認めた。併し其の際合成されたアンモニヤは高温度では次式に示す如く可逆反應が起り分解する。



それ故に高温度で生成し得るアンモニヤの量は極めて僅かであるが兎に角合成は出来たのである。而して此の合成反應を促進するには高温度高壓の外に適當の觸媒 (Catalyser) が必要であるので、觸媒は種々のものを用ひて試験した結果、モリブデン・オスミウム・ウラニウム或は鐵粉等が有効であることが判つた。オスミウムやウラニウムの如きものは作用は強いけれども、稀金屬で價が高く鐵粉が一番安いので工業上之を用ひることになつた。尙此のアンモニヤの合成に就ては種々の影響

がある。窒素と水素とからアンモニヤが生成する時は容積は半分となる。即ち三分の水素と一分の窒素と化合して二分のアンモニヤが出来る譯である。斯の如く容積が減るから高壓を與へると反應が進むのである。初め Nernst 氏は五〇乃至七五氣壓位の壓力を加へて合成し得ることを研究したが、未だ之を工業上に應用するには至らなかつた。Haber 及び Le Rossingnot 氏等が數年に亘つて壓力、温度、觸媒等に就て研究した結果、遂に一九一〇年に至り一七五乃至二〇〇氣壓で、適當の觸媒を用ふれば、五〇〇度乃至六〇〇度で、窒素と水素とを化合させると多量にアンモニヤを合成し得ることが判つた。此の際用ひる觸媒は純粹の酸化鐵を還元して製造した鐵粉であつた。

尙化學平衡の方から、此の反應を進めるには、生成物たるアンモニヤを早く除くことが必要である。尙又之を工業化するには、其の他幾多の困難がある。第一に原料とする窒素と水素とを廉價に得ることが最も必要である。高温、高壓の下に生成せしむるから製造器械、製作上の材料等も研究を要する。合成爐に用ひる鋼鐵の如きも、水素と作用して其の中の炭素を失ひ變質し、脆くなり又壓力が強いから、軽い水素瓦斯は滲透して器外に逃れ、爆發等の恐がある。之等の機械的の困難に就ては Bosch という機械學者が Haber 氏を助けて研究し成功したのである。それ故にアンモニヤ

合成法を日本では「ハーバー法」といつて居るが、Bosch 氏の貢献する所が多いので獨逸等では Haber-Bosch 法といつて居る。

かくしてアンモニヤの合成法が工業的に成功し得ることが明かになり、一九一三年遂に獨逸の Badische Anilin und soda Fabrik がライン河岸 Ludwigshafen に近き Oppau としふ處に工場を設けて大規模の製造を始めたのである。

かくして空氣中の窒素を固定してアンモニヤを合成し、更に之を白金で酸化すると硝酸になる。従來火藥の原料として南米から智利硝石を輸入して居つたが、此の方法が成功したので、獨逸では外國から硝石を輸入しなくとも宜く、空中窒素から火藥の原料を造り得たのである。獨逸が歐洲大戰を始めたのも此のアンモニヤ合成法が成功したことが一つの理由であるといはれて居る。尙獨逸は戦争が長く續く積りで、Halle 附近の Merseburg の Leuna に大規模のアンモニヤ合成工場を設けたのであつたが、此の工場が出来上らない内に、獨逸が戦争に負けてしまつた。それで Oppau と Leuna の工場では盛に合成アンモニヤを製造したが、火藥の原料として平時にはそれ程の必要がないから肥料の方面に向けなければならぬ。

そこで獨逸にて硫酸アンモニヤ其の他の窒素肥料を盛に造つて世界各國に輸出した。殊に日本は硫酸アンモニヤを多く使ふ國であるから、此の會社の一番良い御得意になつた。多量の硫酸アンモニヤを安價に輸入された爲に、本邦内地に於ける硫酸工業に打撃を與へ、硫酸問題がやかましくなつた。然るに一九三二年からは爲替相場の關係上外國から購入すると高くなるから、今や殆んど獨逸からの輸入は全く絶え、同時に國內の合成アンモニヤ製造工場が盛に硫酸アンモニヤを造るやうになつたので、輸入する必要がなくなつて來た。殊に昭和肥料會社では殆んど凡ての物を國産品として割安に硫酸アンモニヤを製造してゐる。

ハーバー法は原料としてコークス・石炭或は褐炭等を用ひる。初めの内はコークスや石炭を使用したが、今日では Leuna 工場の附近三個處に褐炭が多量に出るので、それを使用して居るから、非常に安く出来る。私は昭和五年秋にロイナ工場を視察した。Haber 法は前述の如く、初めコークスを使用したから、此の製法をコークス法ともいつて居る。コークス・石炭又は褐炭から窒素や水素を造るには、Water gas と Producer gas を製するのである。Water gas 即ち水生瓦斯の製法は、先づ石炭・褐炭の類を赤熱して之に水蒸氣を通ずる。すると炭素は水の酸素と化合して



水素が出来る。觸媒の存在に於ては、尙水蒸氣が出来た一酸化炭素に作用して、二酸化炭素と水素とを生ずる。



かくして水素瓦斯を得るが無水炭酸と一酸化炭素が混合して居るから、水で洗ひ、尙苛性曹達液で洗ひ、無水炭酸を全く除き、一酸化炭素は酸化銅のアンモニヤ溶液に吸はせて除くと、純粹の水素瓦斯が得らるゝのである。

發生爐瓦斯即ち Producer gas を造るには、矢張り石炭・褐炭等を赤熱して、之に水蒸氣と空氣とを送り作用させるのである。然るときは空氣中の酸素は炭素と化合して一酸化炭素及び炭酸瓦斯となり窒素が残る。水蒸氣は炭素と作用して酸素と化合して水素が分れる。結局窒素と水素と一酸化炭素とを含んだ混合瓦斯が得られる。之を水や酸化銅のアンモニヤ溶液等で洗ひ、殆んど窒素と水素のみの混合瓦斯を造る。水生瓦斯及び發生爐瓦斯の分析成績は次の如くである。

Water gas
水生瓦斯

CO ₂	五——三%
CO	四二——四五
H ₂	五一——五二
N ₂	〇——二

Producer gas
發生爐瓦斯

CO ₂	五%
CO	二五
H ₂	五
CH ₄	二
N ₂	六三

此の兩方の瓦斯を窒素と水素とがアンモニヤとなるに要する割合即ち N:H = 1:3 に混合する。實際には此の式に適合さるゝ様に一と三の割合に混することは困難で少しく窒素の割合が足らぬから別に液體空氣を造つて窒素を補ふのである。斯くして製したる窒素と水素の混合瓦斯に一五〇乃至二〇〇氣壓を加へて合成塔の中に導く。合成塔の中には鐵粉を充たし、之を觸媒として五〇〇乃至六〇〇度の溫度で窒素と水素を化合せしめてアンモニヤを合成する。但し混合瓦斯の全部がアンモニヤになるのではなく、一部分がアンモニヤになるに過ぎない。他の部分は更に循環して使ふ譯である。合成したアンモニヤは水に溶かすことが必要であるから、以前は液體炭酸とエーテルで冷してアンモニヤを液化したが、現今では水を細く雨の様に降らしてアンモニヤを水に溶かしてアンモニヤ水とする。

斯くの如く空中窒素を固定してアンモニヤを合成することが工業的に成功したのであるが、何分高温度と高圧を多く要するから、なるべく壓力を少くし温度を低くして、製造することが必要である。それには觸媒の研究が必要である。尙又原料をなるべく安く得ることも必要であつて、獨逸のロイナ工場附近では褐炭が安く得られるが、何處でもそんなに容易に褐炭を得られるものではないから、水素を得る原料を其の他に考究せねばならぬ。それで電氣を安く得られる處では、水の電氣分解に依つて水素を供給することが得策である。水の電氣分の解装置は昭和肥料會社等には大規模のものがある。又窒素の方は近頃容易に液體空氣を造ることが出来るから、液體空氣即ち液體窒素と液體酸素の混合液から二者の沸騰點が違ふところを利用して窒素だけを分けることが出来る。尙又水素はコークス製造爐より發生する瓦斯より得らるゝもので、此の瓦斯には通常五〇%内外の水素を含むから、之を水及び苛性曹達にて洗ひ、後壓縮と冷却に依つて水素以外の瓦斯を液化して水素を分つのである。

Haber 法に次いで考へられたのは佛蘭西の Claude 法である。Claude 氏は壓力を更に強くして、合成さるゝアンモニヤの割合を多くした。即ち初めは窒素と水素との混合瓦斯と鋼鐵管内にて

二〇〇氣壓にて壓搾し、更に壓力を一〇〇〇氣壓にするとアンモニヤの合成歩合が大に増す。即ち三三%位のアンモニヤ水を生じ得る。併し一〇〇〇氣壓といふのは非常な壓力であるから、大きな合成器を造ることが出来ない爲に、一度に製造する分量は少い。地中に穴を掘つてコンクリート造りにして、萬一爆發しても危険のないやうにして製造するといふことである。Haber 法は大規模に行ひ得るが、此の方はそれ程大規模に出来ない。

其の後伊太利の Orsini 氏はなるべく氣壓を少くして、温度も低くすることが製造上便利であるから、工夫を凝らして氣壓を五〇〇、温度を五〇〇度として製造した。

又 Haber 氏は割合に低き壓力の許に於て、液體空氣と水の電氣分解に依つて、アンモニヤを合成する方法を始めた。

日本の臨時窒素研究所ではアンモニヤ合成法に就いて種々の研究を爲し、殊にカタライザー等に就いて研究して、獨特の方法を考案した。昭和肥料會社に於ては其の方法を用ひて居る。

以上述べた方法に就いて原料、氣壓及び温度を表示すれば次の如くである。

原料	氣壓	溫度 C.
Haber { Producer gas Water gas	二〇〇	五〇〇—六〇〇
Claude { Liquid air Water gas	一〇〇〇	五〇〇
Casale { " "	五〇〇	五〇〇
Fausser { Liquid air Electrolysis of water	二〇〇	五〇〇
本邦法 { " "	三〇〇	五〇〇

其の後尙種々の方法が案出された。Ude 法即ち Mont Cenis Process があるが、是は矢張りコックス法であつて、壓力は九八氣壓、四〇〇度で成功するといふのである。新しい強力の觸媒を研究した結果斯る方法を案出するを得たらしいのであるが、未だ廣く工業的に製造するに至つて居らぬ。

尙此の他多くの人々が種々の改良方法を案出して居る。次に前述の方法が世界各国に於て如何なる程度に用ひられて居るかを表示すれば次の如くである。

一ヶ年窒素固定能力 (窒素量を噸數にて示す)

國名	工場數	Haber-Basch	Claude	Casale	Fausser	Mont Cenis	Nitrogen Eng. Corp U.A.
Belien (日)	四	—	一三〇〇〇	二四〇〇〇	九〇〇〇	—	—
Deutschland (獨)	七	八〇〇〇〇〇	二〇〇〇〇〇	二〇〇〇〇〇	二二五〇〇	五〇〇〇〇	—
England (英)	二	一四〇〇〇〇〇	—	三三〇〇〇	—	—	—
Frankreich (佛)	五	三〇〇〇〇〇	二四〇〇〇〇	五〇〇〇〇〇	—	—	七二〇〇
Holland (和)	二	—	—	—	二〇〇〇〇〇	一〇〇〇〇	—
Italian (伊)	九	—	四二五〇〇	一三〇〇〇〇	二八〇〇〇	—	—
Norwegen (那)	二	—	—	—	—	—	三二五〇〇
Polen (波)	四	—	—	—	一四二〇〇	—	一〇二五〇〇
Schweden (瑞典)	一	—	—	—	二二五〇〇	—	—
Rusland (露)	一	—	—	—	—	—	—
Schweiz (瑞西)	一	—	—	—	—	—	—
Spanien (西)	三	—	—	—	—	—	—
Tschechoslawakei (チヤコ)	二	—	—	—	—	—	—
Japan (本邦)	六	—	—	—	—	—	—

Ver. Staaten (北米合衆國)	五	—	50,000	—	—	—	—	—	—
總計	六四	1,000,000	1,300,000	1,440,000	1,600,000	1,740,000	1,900,000	2,040,000	2,180,000

日本では其の後昭和肥料會社、朝鮮窒素會社等が起り、又滿洲に於ても此の種の事業を始めたので、現在では前表の數字よりも更に生産量は多くなつてゐる。

III 獨逸の合成アンモニヤ工業視察

私が昭和五年の秋、獨逸の合成アンモニヤ工場を視察したとき、初めに獨逸ハレー附近の Leuna 工場に行つた。此の工場は一般の人には見せないが、日本は良い御得意先であるから能く案内してくれた。併しアンモニヤを合成する所や其の他重要な場所は、外側だけ見せられただけである。

此處では前述の如く、合成原料としては發生爐瓦斯 (Producer gas) と水生瓦斯 (Water gas) を使用して居る。褐炭 (Brown coal) を原料にして居るが、其の工場から少し離れた處に廣大なる褐炭坑が數ヶ所あるから、此の工場の位置は實に都合が宜い。又工場前にはザール川があり、鐵道の便もあり、運搬上にも至極便利である。發生爐瓦斯と水生瓦斯とを前述の如く洗つて、適當の割合に混ぜ、尙液體空氣から約一〇%程窒素を補給し、窒素と水素との割合を一と三にして、合成塔の

方に送つて居る。初めは是等の瓦斯を送るのに、コンプレッサーで二五氣壓を加へて居つた。水生瓦斯中には褐炭から硫化水素が發生し、それが爲にカタライザーの作用を害するから、之を除かなければならぬので、水生瓦斯を硫酸で洗つて居つた。此の際に硫化水素は硫酸に依つて分解されて硫黄が分れる。其の硫黄の量は意外に多く、石炭一萬二千噸に對して、硫黄が二十噸から四十噸位取れるとのことである。窒素と水素の混合瓦斯に二〇〇氣壓を加へて合成塔に送る。合成塔は厚い鐵壁を有し、其の重さは一個に付一〇〇噸ありといふ。其の中には鐵粉をカタライザーとして入れてあつて、五〇〇度乃至五五〇度位に熱して窒素と水素とを化合させる。合成塔の内部は判らないが、なるべく混合瓦斯をしてカタライザーに多く接觸せしめん爲、接觸面積を大きくするやうに筒内の瓦斯通過路はうねつて長くなつて居るかと思へられる。合成されたアンモニヤは水に吸収させて、二五乃至三〇%のアンモニヤ水となす。三〇%のアンモニヤ水四、〇〇〇立方メートルから約六、〇〇〇噸の硫酸アンモニヤが生成されるといふ。

此の工場製の硫酸の特異なことは、原料として硫酸を使はないで、石膏 (CaSO₄) を利用して居るから中性である。是は此の工場から約十八キロメートル離れたところに、天然に多量の石膏が産

出するからであるが、雨が多い日本のやうな處では、とても石膏は集積しないが、彼地では氣候が乾燥して居るから、石膏産地が諸處にある。石膏を粉末にして混合器中に入れ、水と混じて、其の中にアンモニヤ瓦斯と炭酸瓦斯を通じ、一時間程攪拌して居ると、炭酸石灰と硫酸アンモニヤが出来る。之を大なるヌツツエにて濾せば炭酸石灰が除かれて、硫酸アンモニヤの水溶液が得られるから、之を真空罐にて蒸發して冷却し、結晶したものを遠心力機で母液と分ちて後、ズック袋に入れ、包装して輸出するのである。自働秤量器を用ひ一袋に付百キログラム宛を入れ、針金にて口を括り、麻糸にて縫ひ、貨車に積み更に秤量し、盛に日本輸出するものを造つて居つた。濾過して得た残滓は主に炭酸石灰であるが、之を *Leuna Kalk* と名づけて肥料用として販賣し、或は之を硝酸石灰製造原料に使用する。此の工場では又アンモニヤを酸化して酸化窒素にして居つた。それは白金鋼をカタライザーにして、之を約四〇〇度に熱して置き、アンモニヤ瓦斯を通ずると酸化されて酸化窒素になる。



茲に生成された NO は空氣中の酸素に依り酸化されて NO₂ 及び N₂O₅ となり、水と作用すれ

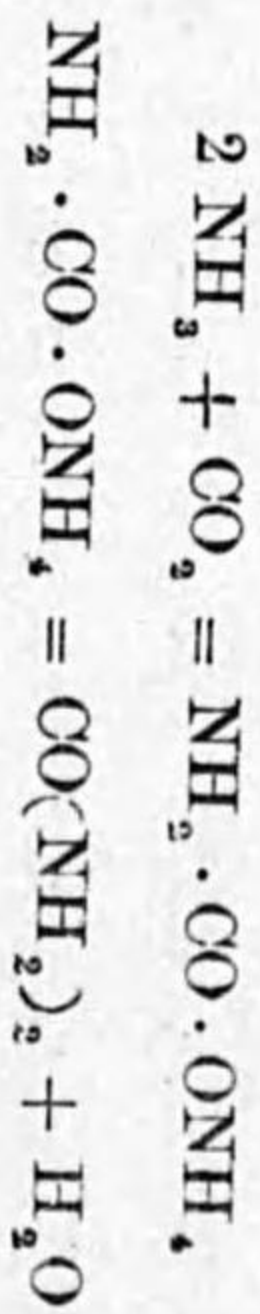
ば遂に硝酸になるので、此の工場では NO₂ 瓦斯中に石灰水を落して化合せしめ、硝酸石灰を造つて居つた。或は硝酸に炭酸石灰又は石灰を作用させても硝酸石灰が出来るし、又曹達灰を作用させれば合成智利硝石が出来る。

斯くして製造した硝酸石灰でも、硝酸曹達でも、天然産智利硝石に比すれば割安である。窒素は約一割位廉價であるが、硝酸石灰は窒素含量が二三・五%ばかりで、智利硝石の方は窒素が一五%餘であるから、それと窒素含量を同じにする爲には硝酸アンモニヤを五%ばかり加へて窒素一五・七%のものを製造する。是は窒素の百分率數を増すのみでなく、固まり易くなるからである。硝酸アンモニヤを造るには、前述の如くして造つた硝酸と合成して得たアンモニヤと化合させるのである。既に述べた如く液體空氣より窒素だけ取ると酸素が残る。其の酸素をボンベに入れて販賣し、或は石炭を燃やすに使ひ、又は一酸化炭素の酸化に使用するのである。

Oppau の工場では硫酸アンモニヤは造つて居なかつたが、アンモニヤを合成することは *Leuna* 工場と同様である。合成したアンモニヤから合成尿素を製造して居るところを見た。尿素は人尿の主な成分であつて、動物體に依つて生成せらるゝもので、工業的に容易に其の合成は出来ないこと

になつて居つたが、空中窒素から尿素を合成するやうになつたのは大なる進歩である。

尿素合成法は水生瓦斯製造の副生物たる炭酸瓦斯と合成アンモニア瓦斯とを加壓蒸熱機 (Autoclave) に入れる。私の見た時には一二六氣壓を加へて二時間程蒸熱して居つた。さうすると約二五%が尿素になる。残りの七五%は Ammonium Carbamate であるが、是は又循環して尿素を製造する。尿素の溶液を蒸發濃縮して、噴霧せしめて結晶させる。



合成尿素製造の初には生産費も割合に多くかゝり、硫安よりも割高であつたが、段々と尿素が多く割安に出来るやうになり、今日では肥料として廣く用ひられるやうになつた。斯くして得た尿素は窒素の含量四六%内外で、其の價も硫酸アンモニアと大差ないやうになつたから、園藝用のみならず一般農業に廣く用ひらるやうになつた。但し多少濕氣を吸ふので、本邦内地の氣候では取扱に困る點がある。

又 Opina の工場では磷酸アンモニアを製造して居つた。獨逸では從來南洋及び阿弗利加に磷礦

を持つて居つたが、歐洲大戰後之を失つたから、此の工場では亞米利加のフロリダ磷礦を輸入して居つた。先づ磷礦を粉碎して、之に六〇%位の硫酸を加へて、直徑三米或は四米の大きな罐に入れて攪き廻はすと、磷酸が分れて石膏を生ずる。其の石膏を沈澱させて上澄液を取り、次の罐に移し、石膏を沈澱させて、斯る操作を反覆し、磷酸液は約三〇%位となし、眞空罐にて五〇乃至六〇度にて蒸發させて濃縮し、約六〇%位の磷酸液にして、其の中にアンモニア瓦斯を吹き入れて磷酸二アンモニア $[(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4]$ を製するのである。磷酸アンモニアは硫酸アンモニアのやうに有害無益の硫酸を含んで居ないから、肥料として最も適當なものである。近來は世界各國とも硫安に代へるに磷安を以てせんと考へて居る。元來化學上より見れば磷酸アンモニアはアンモニアの含有量に依つて次の三種類に分れてゐる。



肥料としては窒素を多く含んで居るものが宜いから、磷酸三アンモニウムの方が良い譯であるけ

れども、是は普通の氣壓、溫度でも分解してアンモニヤが逃げるので困る。又磷酸一アンモニウムの方は割合に濕氣を吸はなくて宜いが、磷酸含量が割合に多くて窒素の含量が割合少いから、實際上では磷酸二アンモニウムが最も適當である。但し是は多少濕氣を吸ふので本邦の氣候では矢張り取扱に困る。

磷酸アンモニヤに硫酸アンモニヤを加へると、窒素の割合も矯正され、且濕氣を吸ふことを防ぐことが出来るので、此の工場でも磷酸液を造つて、硫酸アンモニヤを其の中に入れて、更にアンモニヤ瓦斯を通じて新肥料を造つて居つた。之を *Leunaphos* と名つけて居る。日本の窒素肥料會社でも之と同様のものを造り、硫磷安と稱して賣つて居る。

一般に硫酸を含んだものは肥料として適當でない。硫酸アンモニヤを連用すると土壤が酸性になる。水田の場合には灌漑水の爲に硫酸が流され、且又稲作には少しく酸性の方が宜いから、本邦各地で硫安の害が見えないが、大麥の如きは硫酸アンモニヤを連用すると著しく有害作用が現はれる。

それで磷酸アンモニヤにした方が良好いけれども、前述の如く水を吸ひ易く、且、窒素と磷酸との

割合が適當でなく、磷酸が多過ぎて困るから、硫磷安が良いといふことになる。

2 新 料 肥

I 新肥料と其の特性

ニトロホスカ Nitrophoska といふ肥料がある。是は窒素・磷酸・加里を含んだ所謂化成肥料である。其の製法は前述の如くして製造した硝酸アンモニヤ及び磷酸アンモニヤと鹽化加里又は硫酸加里とを混ぜて攪拌して、漸次乾かして、遂に熱空氣を通した回轉する斜圓筒中にて乾かしたものである。多くの種類の化合物を混ぜて製したものは混合肥料或は配合肥料といひ、製造行程中に混ぜて置いて造れば化成肥料と稱する。Nitrophoska は混ぜる原料に依つて窒素・磷酸・加里の割合は種々違ふが、大體三種類ばかりある。

	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
1	一七・五%	一三・〇%	二二・〇%
2	一五・〇	一一・二	二六・五
3	一六・五	一六・五	二〇・〇

日本向きとして特に造つたものもある。歐米で使ふ肥料の窒素・磷酸・加里の割合は日本のそれと違ふから、日本では斯る Nitrophoska を單用することは不適當である。

ロイナサルペーター Leunasalpeter は硝酸アンモニヤと硫酸アンモニヤの複鹽であつて、其の約四分の三がアンモニヤ態の窒素で四分の一が硝酸態の窒素である。

カルクサルペーター Kalksalpeter は硝酸石灰に少量の硝酸アンモニヤを混ぜたもので、窒素含量を智利硝石と同様にしたものである。窒素一五・五%、石灰二八%を含んで居る。

ナイトロ、チヨウク Nitrochalk は英國で製造するものであつて、硝酸アンモニヤが主なる成分であるが、吸濕性を防ぐ爲に、細かい炭酸石灰の粉末を混ぜたものである。窒素が約一五%である。是は炭酸石灰を混じてあるから、配合肥料である。

カリ、アンモンサルペーター Kaliammonsalpeter は獨逸のアニンリン曹達會社で造るもので、鹽化加里と硝酸アンモニヤとを原料にして製した化成肥料である。窒素が約一六%、其の約半分がアンモニヤ態窒素、他の半分が硝酸態窒素で、加里の分量は約二八%である。

ロイナフホス Leunaphos は前述の如くアニンリン曹達會社で造つて居るもので、窒素は二〇%にして

殆ど全部がアンモニヤ態である。磷酸も二〇%含んで居る。其の詳細は既に述べた如くである。

ロイナフホスカ Leunaphoska は前の Leunaphos を製造する時に、尙鹽化加里を混合して造るものである。之にも種類があるが、其の一例を示すと、窒素一五・五%、磷酸一五・五%、加里二〇%のものがある。

ハルンストツフ、カリ、フホスフォル Harnstoff-kali-phosphor は園藝肥料として用ひる。窒素は尿素的の形態として入つて居る外に、尙磷酸アンモニヤと硝酸加里として混じて居る。即ち窒素の形態としては、アンモニヤ態、硝酸態、尿素態等の三通りを含んで居る。窒素の分量が二八%、磷酸が一四%、加里が一四%で、日本に對して丁度良い割合であるが、硝酸態があるから水田には適しない。
カルウレア Kalurea は硝酸石灰と尿素的の複鹽である。窒素が三四%、其中尿素體の窒素が二七%硝酸體窒素が七%含まれて居る。

フホスフホアゾット Phosphozote は現今餘り造らぬやうであるが、石灰窒素を原料とし、水で之を浸出し、それに炭酸瓦斯を通じて、石灰を炭酸石灰にして沈澱し、其の濾液に硫酸を少し加へて蒸發すると、硫酸尿素が出来る。更に磷鑛を作用させて、磷酸と尿素を含んだ Phosphozote が出

來る。窒素が一——一四%、磷酸も同じ位の量を含んで居る。

アンモフホス Ammophos は本邦でも一時割合に多く用ひられた。米國から輸入したもので、石灰窒素製造會社の製品である。磷鑛石に硫酸を加へて、硫酸と磷酸の混合液を造り、之に石灰窒素に水蒸氣を作用させて、分解して生ずる所のアンモニヤ瓦斯を作用させたものである。要するに磷酸アンモニヤと硫酸アンモニヤと混つたものが出來て居る譯である。窒素が二〇%、磷酸が二〇%含まれて居る。併し磷酸の割合が之より多いものもあつた。

アンモフホスカ Ammophoska は Ammophos を製造する時に、尙加里鹽を加へて、窒素・磷酸・加里を含ませたものである。窒素が一二%、磷酸が二四%、加里が一三%で、磷酸が割合に多過ぎる。

日本の新化成肥料 斯の如く獨逸や米國等に於て種々の化成肥料が製造され、之を日本に多く輸入したが、大日本人造肥料會社其の外の會社でも近來は之に倣つて大に化成肥料の製造を始めた。其の製品には多くの種類があるが、二、三の例を挙げると、みづほ化成肥料はアンモニヤ態の窒素が八%、磷酸が一〇%、加里が五%、みくに化成肥料は矢張り磷鑛石に加里鹽を混ぜて置いて、之に硫酸を加へないで、磷酸の液を加へると、磷酸加里が出來る。尙之にアンモニヤ瓦斯を吹込んで製

造した肥料である。つまり硫酸のやうな有害な酸がなくて、窒素・磷酸・加里何れも有効態のものが集つたものであるが、窒素が一〇%其の中アンモニヤ態窒素が九%、磷酸が一〇%、加里が一〇%である。又同じく大日本人造肥料製造會社の製品に化成磷酸加里がある。鹽化加里に磷酸液を用させて造るものである。水溶磷酸が約一八%、加里の分量は種々で、一〇%から二〇%位のもの造つて居る。其の他種々の名稱を付けた化成肥料があるが、何れも大同小異である。

II 新肥料の施用法

要するに是等の化成肥料は、何れも礦物質肥料であつて、且大部分水に溶けるものである。故に敢て肥效試験を爲さずとも、是が速效性の肥料であることは明かである。但し多くは肥料三成分を具備せず、又其の成分の割合が農作物の要する分量に適合して居らぬものが多いから、之を使用するに當つては、單用することなく、尙適宜に他の肥料と配合して肥料成分の割合を適當にすることが必要である。尤も Nitrophoska の如きは窒素・磷酸・加里を備へて居るから果樹等には單用しても宜い場合もあるが、稲作や麥作には人糞尿・紫雲英・油粕・硫安等のやうな窒素含量の多いものを共に用ひる必要がある。尙是等の化成肥料類は礦物肥料であるから、有機質に富んだ自給肥料を

共に用ひることに注意しなければならぬ。使用法としては、多くは粉末であるから、一樣に之を撒布しても宜い。又他の肥料と混合して施しても宜い。多くのものがアンモニア態窒素を含んで居るから、石灰や木灰のやうなアルカリ性のものと混合することを避けなければならぬ。水に溶け易いものであるから、何れも液肥として用ひても宜いが、原肥とする場合は一時に多量を用ひないやうにし、寧ろ數回に分與した方が適當である。尙又水田には硝酸態の窒素を含んだものは適當でない。是等肥料中の磷酸も大部分は水溶性であるから、石灰又は石灰に富めるものを混じて施しては宜しくない。

(完)

合成アンモニア及び之より
製造せらるゝ新肥料に就て

昭和九年七月十八日 印刷
昭和九年七月廿五日 發行

合成アンモニア及び之より
製造せらるゝ新肥料に就て
定價 貳拾錢

著者

農業教育研究會
東京帝國大學農學部内

印刷者

河出 靜一郎
東京市日本橋區通三丁目一番地

印刷所

文勝社印刷所
東京市神田區材木町十番地

不許復製

農業教育叢書
5

9. 7. 24

農業教育パンフレット

既刊 1	作業教育概論	東京女子高等師範 學校 教授 北澤種一	30 円
既刊 2	實習指導に就いての心理的考察	東京帝國大學助教授 青木誠四郎	20
既刊 3	農業教育論	千葉高等園藝學校長 松井謙吉	20
既刊 4	畜産に関する諸問題	東京帝國大學教授 岩住良治	20
	蠶業試験場について	農林省蠶業試験場長 平塚英吉	
	果樹園藝	東京帝國大學教授 淺見與七	
	果樹園藝	京都帝國大學教授 菊池秋雄	
	農場設計	東京帝國大學教授 佐藤寛次	
	農産物の生産増加	農林省農産課長 間部彰	
	卒業生實地指導	福島縣岩瀨農學校長 菊地良樹	
既刊	合成アンモニア及び之より製造せらるゝ新肥料に就て	東京帝國大學教授 麻生慶次郎	
既刊	肥料消費の趨勢と自給肥料	東京帝國大學教授 麻生慶次郎	
近刊	農業經營	東京帝國大學教授 佐藤寛次	

終

