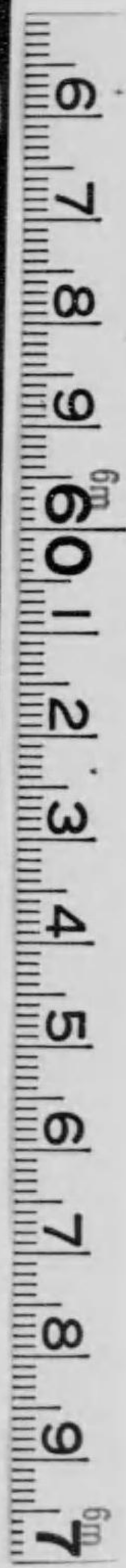


502.3
D25
(2)



始



コ-3355

元

~~342485~~

570
D25
(2)



日本文部協會編纂

米山耕作業

下卷

大正
4. 9. 25
購求

日本化学工業史

序

現今、我國に於ける化學工業は、往古より傳はれる製陶、色染、製紙、及製油の如き固有工業と、歐米先進國より移植せる硫酸、肥料、燐寸、及セメントの如き模倣工業とを以て主たるものとし、未だ一般化學工業の基礎たるべき曹達及染料製造の如き大工業の發達せざるは頗る遺憾なりと謂ふべし。然るに這般歐洲の戦亂に際し、化學製品の輸入遽に杜絶せる爲め、我商工業の打撃尠少ならざるを以て、此際、我國化學工業の發展を謀り、從來の輸入品は勿論、更に進んで獨創的化學製品の發明をも誘起するの必要を生じ、政府も亦適當の方法を以て之が獎勵の途を講ずるに至れり。

凡そ一國の化學工業を發達せしめんには豊富なる原料、潤澤なる資本、及卓越せる技術者を要すべしと雖も、亦一般國民に對し化學工業に關する知識と趣味とを與ふるを要す。故に余は嘗て此目的に適ふべき良書の出版を望むこと切なりしが、偶、大日本文明協會が其の編纂せる化學工業の稿を携へ來りて余に示し、以て序を乞はる。乃ち之を通覽するに、我國に有用なる數種の化學工業を概説し、且つ行文平易にして、意義明瞭、初學者をして容易に化學工業の一般を理解せしむるに足れり。依て之を江湖に薦むと爾か云ふ。

大正四年八月

工學博士 高 松 豊 吉

例 言

本書上卷に於ては所謂製作工業のあらゆる方面に互りて歐米の現況並びに其の方法の一斑を叙述したるが、當下卷に於ては化學工業の基礎的工業に屬するものは勿論、世に化學工業の名を以て知らるゝ範圍に屬する各種の工業に關して記載せり。即ち諸種の酸類、藥品、顔料、染料、及び醸造工業より製紙、製革工業等に至るまで殆ど皆之を網羅したり。然れども、言ふまでもなく、以上掲ぐる所の項目を以て化學工業の全部を盡くせるものにあらず、若し其の細目に至るまで悉く之を記述せんか、實に際限する所を知らざるべし。されば本書に於ては唯、其の重要な項目に就きて遺漏なからんことに努めたるなり。讀者豫め之を諒せよ。

抑、本邦に於ける化學工業は大部分歐米の模倣に屬し、其の固有の發達として觀るべきものは唯僅に一二に過ぎず、而も其の製法、取扱法、及び處理法等に至りては亦概ね歐米の新式に據れり。是を以て、本書に於て歐米の化學工業を紹介

するに方り、許す限り、本邦固有の化学工業に接觸し、處々之を略述し、且又、本邦に入りて發達せる諸種の工業に關しても併記したり。されば本書は、國產獎勵の必要最も切なる今日に於て、實に斯學の専門家及び企業家の好伴侶たるのみならず、一般國民の工業的知識を獲るにも亦極めて適切なる良書たるを失はざるべし。

曩に本書上卷を刊行するや、江湖より多大の贊評を得、豫期以上の効果を收めたり。當下卷は其の題目上卷よりも更に吾人一般に直接の關係を有するだけに、一層好評を博すべきを疑はず。

本書下卷の編纂は上卷と同じく本會評議員工學博士阪田貞一氏の嚴密なる監修の下に、主として東京高等工業學校教授工學士鈴木達治氏の勞を煩はしたり。氏は夙に化学工業の造詣深く、且歐米現時の化学工業界の事情に最も精通せらるゝ學者なれば、本書の内容の精確なること贅言を俟たずして明らかなり。吾人は實に編纂者其の人を得たるを喜ぶ。

終りに臨み、本協會は、監修者阪田博士及び本協會の爲めに深甚なる好意を以

て序文を寄せられたる工學博士高松豐吉氏、並びに執筆者鈴木教授に向つて衷心熱誠なる謝辭を呈するものなり。

大正四年八月

大日本文明協會識

目次

化學工業

緒論

第一章 硫黃

第二章 硫酸

鉛室法硫酸

發煙硫酸

接觸法硫酸

第三章 鹽酸、砒、及炭酸曹達

鹽酸

砒

硝酸

..... 三九

..... 三五

..... 四〇

..... 四三

..... 四〇

..... 三九

..... 二二

..... 一九

..... 二

..... 一

六〇

炭酸曹達…………… 六

第四章 燐酸肥料…………… 八五

過燐酸肥料…………… 八五

重過燐酸肥料…………… 九六

トーマス燐肥…………… 一〇一

第五章 智利硝石…………… 一〇四

第六章 人造窒素肥料…………… 一一六

硫酸アンモニア…………… 一一九

空氣窒素の利用に關する化學工業…………… 一二六

附窒化アルミニウム法…………… 一三〇

結論…………… 一三六

第七章 製紙工業…………… 一四二

緒論…………… 一四七

纖維及び纖維素…………… 一五二

製紙原料…………… 一六一

纖維游離作業…………… 一八五

パルプ仕上作業…………… 一九九

調合材料…………… 二〇一

叩解調合作業…………… 二〇九

抄紙作業…………… 二一三

仕上作業…………… 二一八

紙の種類…………… 二二〇

紙の檢定分析…………… 二二四

第八章 製革工業…………… 二二八

製革工業の意義…………… 二二八

製革の原料皮…………… 二三九

製革準備作業…………… 二四一

鞣法……………三三
 仕上法……………三四
 毛革製造法……………三四
 革の主なる種類と用途……………三四
 本邦に於ける製革工業と其の將來……………三四
 第九章 製糖工業及澱粉……………三六
 一 製糖工業……………三六
 二 澱粉……………三六
 第十章 硝化、纖維工業(火藥及セルロイド)……………三六
 第十一章 顔料及塗料……………三八
 第十二章 油脂工業……………三七
 第十三章 コールター、色素工業、及有機藥品類……………三九
 一 コールター工業……………三九

二 色素工業……………四二
 第十四章 醱酵工業……………四三
 一 清酒……………四三
 二 麥酒……………四四
 三 葡萄酒……………四五
 四 酒精……………四六
 五 醬油……………四六
 索引……………四八

目次終

歐米の製造業 下卷

化學工業

緒論

自然、勞力、資本の三者は生産の要素たるべきものにして、其の經濟的活動は之を廣義に解釋して産業と謂ふ。工業は産業の一部門にして、自然に仰ぐ原料に人工的伎能を施し、人生必要の物質に變ずるものにして、従つて農業若しくは漁業の如く、専ら天然自然の物を收穫するものとは自ら其の趣を異にす。工業を大別して之を機械工業と化學工業との二種に爲すことを得べし。

一 機械工業 此は其の原料の性質を變化せしむることなく、唯、其の形態を變ぜしむるを謂ふ。例へば機械製造工業に於て一の蒸氣機關を製するに、其の原料として使用するものは鐵なり、而して鐵は其の形態を變じて一の機關とな



りたるまでにて、毫も其の性質を變じたるものにあらざるなり。造船工業に於ては、各種の金屬若しくは材木等を以て精巧なる工程を経て一の船舶を製作するも、其の原料は一も其の性質を變じたるものなく、唯、其の形態に於て變化を見るのみなり。製絲紡績、織物業の如きものは所謂纖維工業と稱するものなるが、此等も亦纖維を各種の形態に變化せしめたるものにして、此等は何れも機械工業と稱することを得べし。

二 化學工業　こは所謂化學的作業を施して原料の性質を變化せしめ、茲に新なる人生必要の物質を製造する作業を謂ふ。食鹽に適當なる化學的工程を施せば、之を曹達に變ずることを得べし、此の際に於ける食鹽は原料にして曹達は其の製品なり、而して食鹽と曹達は其の性質全く相異なるものなり。硫黃を燃焼して硫酸を作り、砂糖を醱酵せしめて酒精を製造する等、皆所謂化學工業として其の使用せられたる原料は、全く其の性質を異にしたる製品に變化するものなりとす。

以上は是れ大體に於ける分類にして、其の實、此の兩者の間に非常に明確なる

區別の存在するものにあらざるなり。例へば製糖工業に於ては、甘蔗若しくは甜菜根中に、砂糖は既に自然に生成せられて含蓄せり。製糖工業は、唯、其の生成含蓄せらるゝ砂糖を分離收得するものてふ見地より考ふるときは、製糖は機械工業に屬するものと見るを得べし。然れども甘蔗若しくは甜菜根より砂糖を分離收得するに方り、種々なる化學的作業を必要とするものあるにより、製糖工業は普通、化學工業として分類せらるゝなり。是れ其の一例にして、其の他類似のものも多く、到底、其の兩者の間に嚴格なる區別を置くこと能はず。

化學工業の範圍　斯くの如くなるを以て、化學工業の範圍は頗る廣きものにして、精確に之を枚擧することは困難なりとす。然れども、凡そ次に掲載するが如き種類の工業は、先づ化學工業に屬する重要なものと見て差支なかるべし、即ち酸及びアルカリ類、人造肥料、爆發物、油及び脂肪、砂糖及び澱粉、醱酵産物、紙類、色素類等是なり。

化學工業に要する原料　化學工業に要する原料は何れも皆天然物なり。故に其の種類は極めて多し、就中、其の重要なものは石炭、硫黃、硫化鐵、石灰石、食鹽、

加里鹽、智利硝石、磷礦石、原油、材木、穀類、甘蔗、甜菜等にして、其の他細微なるもの
まで及べば、枚舉に遑あらざるべし。

化學工業の半製品 廣き意義に於て化學工業に要する原料といふときは、獨
り前述の如き天然物にのみ制限せらるゝことなかるべし。例へば、曹達の製造
に於ては、原料として食鹽、硫酸、石灰石、及び石炭を要すといふを得べし、而して以
上の四者の中、硫酸を除いて他の三者は天然物にして、所謂純粹なる原料なるも、
硫酸は天然物にあらず、随つて原料と稱し難し。然れども曹達製造工業に於て
は、恰も原料の如き用をなすものなり。斯くの如きものを稱して半製品といふ。
此の種に屬する重要なものは、硝酸、鹽酸、炭酸、曹達、苛性加里、鹽素、水素、酸素、酒精、
グリセリン、ベンツォール、ナフタリン、石炭酸等なり。此等のものは化學工業の最
後の目的品にあらずして、其の目的物に達するに要せらるゝ補助物なり、是れ其
の半製品の名稱ある所以なりとす。

化學工業製品 化學工業の目的は製品に在り、其の重要なものは即ち人造
肥料、硝子、漂白粉、石炭瓦斯、染料、紙、爆發物、各種酒精、飲料、砂糖、石鹼、人造香料、人造絹

絲、塗料、皮革、セメント等是なり。化學工業は此等の物品を製産せんが爲めに企
圖せらるものなり。

原料、半製品、及び製品の關係 此等の三者は非常に密接に相關聯し、以て茲に
化學工業を組織す。此等三者の如何なるものなるかは既に記述したる所なる
が實際上に於ては斯くの如く其の分類が鮮明なるものにあらざるなり。唯、其
の大體に於て、斯くの如く分類するに於て、化學工業の意義を解釋するに便を得
るに過ぎず。

化學工業に於ては、或一物を製造せんとするに當りて、其の使用したる原料及
び動力なるものは、其の目的とする一物のみに変化することなくして、多くの場
合に於ては同時に其の目的外的ものにも生産せらる。即ち所謂副産物なるも
のが生ずるものにして、是れ化學工業の特色とする所なり。例へば、石炭瓦斯を
製造すれば、必ず同時にコークスとコールターの二副産物を得るが如し。次に、
コークスとコールターなる二副産物を如何に利用するかの問題生ぜん。コー
クスの處理は極めて簡單なり、是れコークスの成分は炭素なれば、之を燃料に供

し、或炭素を要する他の目的に使用することを得べし。されどコールドターの問題に至りては頗る複雑にして、昔は石炭瓦斯製造に於て此のコールドターなる副産物の處分には困難せし所なりしが、五六十年來、有機化學の進歩は染料其の他各種の貴重なる化學工業品を此のコールドターより製造し得ることを研究し得、同時に、此等のものは何れも工業的に其の製造が實行せられ、之が爲め化學工業の範圍は一層に擴張せられたり。

以上三者の關係は能く相聯絡し、其の中間に於ても亦、其の終極に於ても無益の費耗及び消失をなさず、其の生産の目的を達し得るものは所謂理想的の化學工業と稱すべきなり。故に上述の瓦斯及びコークス工業の如きは頗る理想的に近き化學工業と謂はざるべからず。然れども理想的といふは化學工業の場合に於ては必ずしも最善にあらず、是れ經濟上の問題が之に關聯すればなり。例へば曹達の製造法に三種あり、即ちルブラン法、アンモニア曹達法、及び電解法是なり、何れも食鹽を其の原料となすものなるが、他の二者は食鹽の成分たるナトリウム及び鹽素を悉く利用し得るに、獨りアンモニア曹達法のみはナトリウ

ムを變じて曹達となし得るも、其の成分の一半たる鹽素は利用すること能はず。是れ方法として不完全にして、尙一半の利用法は將來に俟つべく、随つて理想的と謂ふべからざるなり。然れども一方に於て經濟的てふ點より言ふときは、其の一半の成分を放棄して顧みざるも、猶曹達工業として其の利益を擧ぐることも他の二法に優るものあり。是れ理想的の化學工業も必ずしも最善のものなりと言ふこと能はざる所以なりとす。化學工業は原料、半製品、及び製品の密接なる關聯に依つて成立するものたることを知り、且、同時に、此等三要素の産出及び消費が各國、各地方に依つて相違あることを知らば、最善の化學工業は必ずしも最善のものにあらず、尙幾多の原因が相集まりて最後の決定を與ふべきものなり。

化學工業の發達 化學的製品は古來種々ありしと雖、化學の原理を應用し、且、大規模に製造業を企圖したること即ち現今の意義に於ける所謂化學工業は全く近世に屬し、百年以來のものなり。而して其の發達は全く化學の進歩に歸因すること勿論なるも、化學工業の發達は同時に又、化學の進歩を補助したるもの

なり。例へば、高温度或は低温度を得る容易なる途が開拓せらるれば、種々なる化学上の現象が高温度若しくは低温に於て観測せられ、其等の知識の擴大せらるると共に新なる化学工業が増加し來るが如し。されば新なる化学工業は化学の知識開拓に利便を與ふると同時に、知識の擴大は更に新なる化学を生み且改善するものにして、交互に相關聯して進轉するものなり。故に化学工業の進歩したる國は、又化学研究の最も旺盛なる國なりとす。是れ輓近獨逸國に於て見る所なり。

往時に於ては化学の研究は専ら大學に於て行はれ、學校は知識思想の淵源なりき。近時、化学工業の急進は其の發展改作に學校より流出する知識並びに考案のみに満足すること能はず、化学工業の工場には研究所を設置し、幾多の化学者をして其の直接關係の化学工業を研究せしめ、或は國家又は個人が資本を投じて研究所を設立し、學生の教授薰陶を離れ、専心化学の研究に従事せしむるものあるに至れり。されば今日に於ける化学工業上の大發明より、小は些細なる考案發明に至るまで、此等大小の研究所は化学工業進歩の先頭に立ちて進みつ

つあるの觀あり。是れ歐米諸國に於ける情勢なるが化学工業の進歩發達を計らんとする者の留意すべき點なりとす。

化学工業の獨立 化学工業の獨立とは如何なる意義なるや、世人動もすれば漫然と化学工業の獨立を以て原料より精製品に至るまで一切外國の羈絆を脱して自給自足を以て解せんとなす。斯くの如きは實行不可能の事にして、若し強いて實行を期せんには全く鎖國主義と變ずるより外なきなり。現今、世界に於て化学工業の最も進歩したる國といへば、世人必ず獨逸を擧ぐるならん。今日、歐洲の大亂に當り、獨逸が四隣より封鎖せらるゝや、其の化学工業は果して其の自給自足の意義よりして獨立し居るやといふに、決して然らず。獨逸の化学工業に於ても、他の多くの諸國に於けるが如く、其の原料の多くは他國より輸入するものなり。例へば、獨逸の硫酸製造に要する硫黄としては西班牙の硫化鐵を輸入し、過燐酸肥料の原料たる燐礦石は米國及び阿弗利加に仰ぎ、脂肪工業の原料は諸方の熱帶地方に其の供給を仰ぐなり。故に封鎖の爲め此等の原料の供給が杜絶せんか、獨逸の化学工業の或部分は全く其の存立を失ふに至るべし。

故に獨立なる語は自給自足の意義を以て解すべきにあらざるなり。故に化學工業の獨立とは一國が益、化學工業の最後の目的物、即ち所謂前述したる化學工業製品を多く製造し得る能力を有する程其の意義が樹立せらるゝものとす。之が爲めには技術機械資本の優越なることが必要となるべし。此の三者にして優秀ならんか、原料の供給さへ得れば、全く他國の羈絆を脱して其の目的物を製出し得べきなり。技術の優秀は工業教育に期待すべく、機械の優秀は機械工業の發展に俟つべく、資本の優秀は一國經濟の順調に依る。化學工業の獨立は言ひ易くして、其の實現の困難なる、亦以て知るべきなり。

第一章 硫 黄

硫黄は最も古く知られたる元素の一にして、又種々なる應用ありしものなり。然れども大なる需用を喚起したるは比較的近世の事にして、初めは纖維類の漂白に使用せられ、それより硫酸の製造、葡萄樹の殺菌、二硫化炭素、黒烟火藥、群青等の製造を初め、護謨工業等に使用せらるゝに至り、現今に於て肝要なる化學工業の原料なりとす。

硫黄の天然に於ける成生は、多くは火山に關係を有するものなり、而して世界に於て最も有名なる硫黄の産地は伊太利のシシリ島なりとす。シシリ島は地中海の一島にして、有名なる火山エトナの在る處なり。歐洲の諸國が需用せし總ての硫黄は古來皆シシリ島の供給せし所なるのみならず、北米合衆國が進歩して硫黄の需用が大に興りしに方りても、之が供給は皆此のシシリ島なりしなり。

諸種の工業が發達するに従ひ、硫黄の需用は漸次に増加し、一八三八年、シシリ

「政廳が硫黄の専賣權を佛國の一商社に讓與するや、硫黄の價格は一時に騰貴し、硫酸製造業者を苦しめたる爲め、英國政府の如きは軍艦を地中海に派遣し、示威運動をなせしも、十分なる効果を奏すること能はざりき。此等の事件に刺戟せられ、硫黄の消費者は漸次に天然硫黄を捨て、廉價なる硫黄の化合物即ち硫化鐵礦に含有する硫黄の利用法を講ずるに至り、今日に於ては此の硫化鐵礦を使用するの量は實に莫大なるものあり。

斯かる事實の他に存するに拘らず、天然硫黄の新なる要求は其の製産を減ずることなく、最近、伊太利の硫黄産額に就いては次の表に示すが如き數字あり。

| 年 代 | 産 額 |
|-------|----------|
| 一九〇〇年 | 501,000噸 |
| 一九〇一年 | 524,000噸 |
| 一九〇二年 | 526,000噸 |
| 一九〇三年 | 527,000噸 |

此の時代を以てシシリイ硫黄の全盛とす。是より後、新なる硫黄の産地が米國に於て發見せられたる爲め、漸次、其の影響を蒙るに至れり。

一九一二年

526,000噸

之を要するに、伊太利に於ける硫黄の製産高は最近十年以來、漸次、減少の傾向ありと謂ふべし。今後、大に衰微を來たすことなしとするも、復再び前日の隆盛を見ることは容易ならざるべし。伊太利が最初より今日に至るまで産出したる硫黄の總量は約二千三百萬噸に達すと計算せらる。

硫黄の天然に産するものは純粹にあらずして、多量の土類を含有す。其の富礦に於ては三〇―四〇パーセントの硫黄を含有するものにして、一二パーセント以下の貧礦は採掘せず、是れ製鍊の價値なきものなればなり。

シシリイに於ける硫黄礦の製鍊は、大部分は所謂共焼と稱する方法によるものなり、即ち硫黄礦自身を燃焼せしめ、其の餘熱を利用して爾餘の硫黄礦を熱せしめ、其の硫黄分を融解し、土類より分離流出せしむる方法なりとす。硫黄は攝氏百十五度にて溶融し、四百四十五度にて沸騰するものなれば、之が製鍊には多量の熱を要せざるなり。共焼の方法には種々あり、露天に於て行はるゝものと石室に於て行はるゝものとあるも、其の主旨とする所は即ち一なり。此の方法

一九一三年

526,000噸

に由れば、含有硫黄の約三分の一は燃焼するなり。シシリイに於ては尙、水蒸氣を以て製鍊する方法あり、此の方法にては約三氣壓乃至四氣壓の過熱蒸氣を以て硫黄礦を熱し、其の含有硫黄を溶融流出せしむるに在りとす。

合衆國のルイジアナ州には、既に久しく硫黄の大なる層が地下に存在することが知られたり。されど地下一千尺の深處にして、堅固なる岩層及び砂層を通過し、之に達すること甚だ困難なりしが爲め、幾多の企業は失敗に歸したりき。然るに前世紀の末葉に於てヘルマン・フラシは此の地下の硫黄を採取する方法に就き一大發明をなしたり、即ち石油を採掘するが如き方法にて地下に穿孔して硫黄の層に到達せしめ、之に大小の鐵管數箇を挿入し、其の一よりは過熱したる水を硫黄層に送りて之を溶融せしめ、他の管よりは熱したる空氣を送入し、溶融したる硫黄と混和せしめ、硫黄の比重を減ぜしめ、他の管よりして地上に上昇流出せしむるにありとす。然れどもフラシ法は硫黄製鍊に於て一般に適用すべきものにあらず、特にルイジアナに於けるが如き純粹なる硫黄層にのみ利益あるものにして、シシリイ及び我が國の如き多量の土壤を混ぜる不純なる礦石

には遺憾ながら適用すること能はざるなり。

フラシ法は一躍して米國をして一大硫黄産國たらしめたり、即ち其の發見の當時たる一九〇〇年に於ては、僅に三千噸を産せしものが最近四年間に於ては、次の如き巨額の産出を見るに至りたり。

| 年 代 | 產 高 | 價 格 |
|-------|------------|-----------|
| 一九一〇年 | 11,600,000 | 5,200,000 |
| 一九一一年 | 16,600,000 | 4,700,000 |
| 一九一二年 | 10,100,000 | 5,300,000 |
| 一九一三年 | 11,100,000 | 5,000,000 |

米國がシシリイ硫黄の最も大なる消費者の一なりしが、今日に於ては米國の硫黄は却て歐洲の市場に顯れてシシリイ硫黄と競争し、其の産額は又シシリイの壘を摩するに至りたり。

故に今日に於ては、世界の硫黄産國は伊太利、合衆國、及び我が日本との三箇國となれり。今、最近即ち大正二年に於ける産額を比較するときは次の如し。

| 國 名 | 產 高 |
|-------|------------|
| シシリイ島 | 5,000,000 |
| 北米合衆國 | 11,100,000 |

日 本

元,000圓

他の二國に對して我が國の硫黃産額は尙頗る少額なるも、其の製産高は近年著しき進歩をなしたること左表の示すが如し。

| 年 代 | 産 額 | 價 格 |
|--------|------------|----------|
| 明治十年 | 二,三〇〇,〇〇〇斤 | 一四,〇〇〇圓 |
| 明治二十年 | 一,七六八,〇〇〇 | 一四,〇〇〇 |
| 明治三十五年 | 三,〇四九,〇〇〇 | 四四,〇〇〇 |
| 明治四十年 | 五,五〇九,〇〇〇 | 六九,〇〇〇 |
| 大正元年 | 九,〇三三,〇〇〇 | 一三三,〇〇〇 |
| 大正二年 | 九,〇七一,〇〇〇 | 一,五六,〇〇〇 |

即ち最近十年間に於て二倍の産額を見るに至れり。

我が國の硫黃の産額の内外海外に輸出せらるゝものは次の割合なり。

| | |
|--------|------------|
| 明治四十四年 | 七四、一、七、〇〇〇 |
| 大正元年 | 六〇、〇、〇〇〇 |
| 大正二年 | 九二、〇、〇〇〇 |

即ち約九割は海外特に北米の西海岸地方及び濠洲に輸出せらるゝなり。

本邦に於ける硫黃の産地は、北は北海道より西南鹿兒島縣に至るまで新舊の火山地方到る處に産出するも、其の最も産額多きは北海道にして、福島縣之に次

ぎ、東北の諸縣多く硫黃の産出ありとす。

本邦硫黃の製鍊法の最も普通なるは所謂燒取法にして、硫黃礦四十貫内外を容るべき鑄鐵製の釜を十箇を一組として並列し、一箇の焚口より石炭若しくは薪材を以て之を熱し、溶融して蒸溜する硫黃の蒸氣は、釜の上部に備へたる側管より共同の凝縮室に入りて流動状になり居るものを適宜抽出して採取するものなり。近年硫黃の産地に於ける薪材が次第に缺乏し、且、炭價又騰貴せる爲め、シンリーの共燒即ち自然式の方法が多少採用せらるゝに至りたるも、未だ十分の効果を生ぜず。又過熱蒸氣を以て製鍊する方法及び二硫化炭素を以て浸出製鍊する方法も企畫に屬するものあるも、未だ本邦に於ける製鍊法として數ふるに足らず。

燒取法に於ては其の含有硫黃の約七割内外を採取し、自然式に於ては其の結果、一層不良にして、二割に足らざるものあり。爾餘の硫黃は礫石中に殘留し、或は二酸化硫黃となりて空中に飛散し、四隣の樹林を枯死せしむ。本邦に於ける硫黃の製鍊には尙改良の餘地多く存すと謂はざるべからず。同時に、本邦の硫

黄に就いては其の消費を成るべく本邦に於て見出すべき方法を講ずること要務なるべし、是れ一方には巴奈馬運河の開通はフランスの硫黄をして太平洋岸及び濠洲の諸國に於て本邦硫黄と競争せしむるの危険あるを以て、其の自國にて之を消費する方法は自衛の一策なればなり。

第二章 硫 酸

硫酸は化學工業中最も大規模に製出せらるゝものゝ一にして、其の用途極めて廣く諸般の工業中間接若しくは直接に殆ど之を使用せざるものなし。今、其の主なる用途を擧ぐれば、過磷酸肥料、硫酸アンモニア、硝酸、鹽酸、砒、硝、晒粉、清涼飲料、明礬、石油精製、コールドター色素、火藥、セルロイド製造等の諸工業なり。以下順次其の製法に關し、梗概を叙述せんとす。

製造の由來 硫酸製造の歴史は歐洲に於ては、八世紀の時代より研究せられたるものなりしが、當時は専ら綠礬第一硫酸鐵を蒸溜して製造せりといふ、之を原始時代と稱すべく、爾來其の製法次第に進歩し、第十七世紀の初めには硫黄を燃燒して硫酸の製出をなし、又硝石を混じて其の酸化を補助する方法案出せらるゝに至れり。而して工業的に初めて製造會社の設立したるは英國倫敦の附近なるリッチモンドにして、是れ實に西曆一七四〇年なり。當時は、玻璃製の器を砂浴上に並置し、少量の水を入れ、八分の硫黄と一分の硝石を混じ、器内にて燃

焼し、硫酸を製出したる後、更に他の硝子器に移入し、蒸溜して強硫酸とせり。次いで一七四七年、英國にて鉛室を設け、硫酸を製造すること發明せられたり。此の發明以來、佛國にても鉛室建設せられ、硝石を十分節約し得べしとの研究大に行はれたり。

第三期と稱すべきは一八〇〇年より一九〇〇年の間に於て、原料に硫黄の代用品として硫化鐵礦を使用すること工夫せられ、次いでゲールサック塔及びグロ「ヴァー」塔なるもの發明せられたるにより、硝石の消費量大に減少を示せり。

一九〇〇年以來、鉛室を用ひざる接觸法なるもの工業的に廣く應用せられ、本邦に於ても陸軍王子製藥所に於て本法によりて硫酸を製出せらるゝに至れり。

製造一般 硫酸製造の方法を大別して二となす。(一)硫黄又は硫化金屬を燃焼せしめ、亞硫酸瓦斯となし、之を酸化せしめ硫酸となす。(二)天然の硫酸物又は人工にて製造せる硫酸物を分解せしめて硫酸となす。以上の方法中、普通行はるゝは第一法にして、第二法の如きは發煙硫酸製造の場合施行せらるゝのみなれば、以下主として第一法を説かんとす。第一法を分つて二とす、即ち鉛室製造

法及び接觸製造法是なり。

鉛室法硫酸

製造法 硫黄又は硫化金屬、主として硫化鐵礦を焙燒爐内に入れ、之を燃焼して亞硫酸瓦斯を發生せしめ、更に之を酸化して三酸化硫黄を生成せしめんが爲め、其の觸媒作用を營むべき硝酸蒸氣と共に鉛室内に送入して、霧狀の水又は水蒸氣を通ずれば、化學的反應起りて硫酸の製出を見るべし。

今、其の理由を簡單に説明せん、硫酸は亞硫酸瓦斯、空氣中の酸素、及び水により化合して生成するものなれども、此の三者は直接に相化合すること難きを以て、其の化合に際し必ず硝酸なる觸媒を給與すべし。然るときは、硝酸の分解より成れる高級酸化窒素は、此の三者と相化合してニトロシル硫酸なるものを生ず。而して此の硫酸は、過剰の水分に接し、硫酸及び高級酸化窒素に分解す。此の高級酸化窒素は再び前三者と相化合し、如上の作用を反復しつゝ、硫酸を生成するものなり。而して焙燒瓦斯たる亞硫酸の全部は鉛室に於て悉く硫酸に變

化するに至りたる後は、鉛室内に残れる瓦斯は殆ど高級酸化窒素及び空気のみなるを以て、之をゲールサク塔の下方より送入せしめ、塔上よりボーメー六十度の硫酸を雨下せしむるときは、塔内にて互に相接觸し、高級酸化窒素は其の硫酸により吸収せられ、空気は塔上より煙突又は空氣中に逃れ、硫酸は塔下より所謂含硝硫酸となりて流出す。此の硫酸を鉛室硫酸と適宜に相混和し、グロウヱー塔上より雨下するとき、焙焼爐より上昇し來れる亞硫酸瓦斯は攝氏三百度に近き熱度を有するを以て、鉛室硫酸は爲めに其の水分を蒸發し濃厚となり、含硝硫酸は分解して高級酸化窒素及び硫酸となり、高級酸化窒素は、水蒸氣と共に鉛室に入り、再び硫酸生成に必要な反應を助け、硫酸は塔下より流出するにより、之を冷却すれば、ゲールサク塔に使用するに適當なる硫酸たらしむることを得。斯く觀じ來れば、硝酸は一度使用するとき、循環的に鉛室及び塔内に於て間接作用をなすものにして、更に補給の要を見ざるが如しと雖、實際に於ては種々の原因により消耗せらるゝが爲め、間斷なく幾分の補給を要すべきものとす。

製造原料 硫黄は前章既に記述したる所なれば茲には述ぶるの要なし。

硫化鐵は廣く天然に産出するものにして、歐米にては西班牙、葡萄牙、佛蘭西、獨逸、北米合衆國等に多量に産出す。本邦に於ても其の産出頗る豊富なり。

硫酸製造用の原料として市場に販出せらるゝものは大概黃鐵礦と稱するものにして、銅を含有するものと銅を含有せざるものとの二種に大別せらる。銅を含まざるものは硫黄の含量五〇パーセント前後にして、稍純に近きもの多し。銅を含有するものは主として黃銅礦の形態にて産出するものにして、其の燒礦中、銅の適量を含有するものは、銅の精鍊を行ふに際し配合剤として治く使用せらる。而して此の種の礦石にありては、其の含量硫黄分三七パーセント以上のものを選択使用するを常とす。銅の外、不純物として含有せらるゝものは砒素、アンテイモニ、セレンニウム、鉛、亞鉛、炭酸、石灰、石英等なり。

焙焼爐に於て使用せらるゝ礦石は塊狀及び粉狀の二者に區分せらる。塊狀のものは徑一寸乃至二寸位のものを普通とす。塊礦中に多量の粉礦を混濁するときは、爐内に於ける空氣の流通を妨碍せしめ、操作上困難を來すの恐あるに より、粉狀のものは特に塊礦と區別し、粉礦焙焼爐に於て燃焼するものなり。

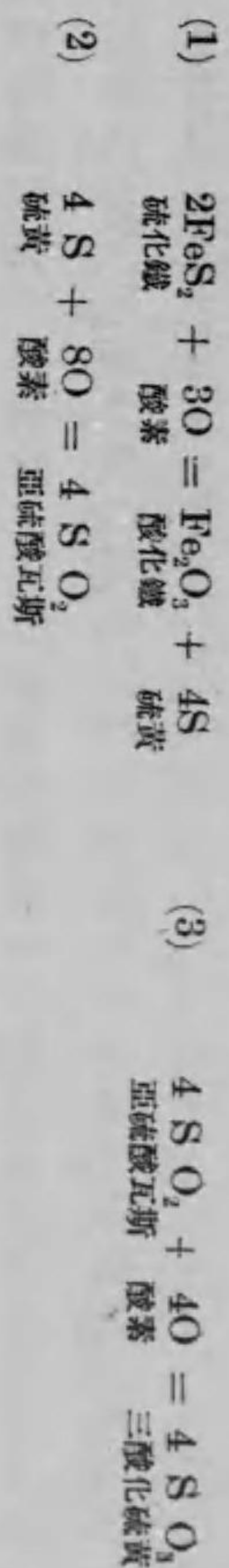
硝酸曹達に關する説明は、後章窒素肥料の部に譲り、茲に省略す。

焚礦爐に於ける焙燒瓦斯 焚礦爐に於て硫黄を焙燒するときは、硫黄は空氣中の酸素と相化合し、其の酸素と同容積の亞硫酸瓦斯を生ず。而して其の生成せる亞硫酸瓦斯は更に觸媒の力により空氣中の酸素と化合して三酸化硫黄を生成すと雖、鉛室内に於て其の酸化作用を完了せしめんが爲め理論上必要なる酸素を供給するの外尙煙突に逃走せんとする瓦斯をして窒素九五パーセント、酸素五パーセントの成分を保たしむるやう、過剰量の酸素を供給するの必要あるものなり。

硫化鐵の燃焼するに當りては、空氣中の酸素は單に其の内に含有する硫黄を酸化せしむるのみならず、尙其の鐵を第二酸化鐵に變化せしむる爲め消費せらるゝものなり。

今、此の焙燒瓦斯に就き説明せんとするに方り、其の説明を簡易ならしめんが爲め、純粹なる硫化鐵を使用して之を燃焼し、悉く亞硫酸瓦斯及び第二酸化鐵たらしむことを得るものとして述べんとす。硫化鐵を焙燒するときは、次の如き

化學的反應を生ず。



以上の方程式に據れば、十五原子の酸素は、二分子の硫化鐵を燃し、鐵を酸化物となすと同時に、硫黄を三酸化硫黄となすものなるを知るべし。此の原理を基礎として焙燒瓦斯の關係を算出す。

硫化鐵礦一〇〇〇瓦を焙燒すと假定せば、之に要する酸素の數量は次の如くなるべし。

- (一) 鐵を第二酸化鐵となすに必要なる酸素 二〇〇瓦
- (二) 亞硫酸瓦斯を發生するに必要なる酸素 五三三・四
- (三) 亞硫酸を三酸化硫黄と爲すに要する酸素 二六六・六

若し硫化鐵中の硫黄を一瓦^{キログラム}燃焼するものとして計算すれば、之に要する酸素の數量は左の如し。

(一) 鐵を第二酸化鐵となすに要する酸素

三七五瓦

- (一) 亞硫酸瓦斯を發生するに要する酸素 一〇〇〇、
- (二) 亞硫酸を三酸化硫黄となすに要する酸素 五〇〇、

次に、此の瓦スの容積を計算せば左の如し。

| | |
|------------|---------------|
| 酸 | 酸 |
| (一) 二六二・三立 | 酸を伴ふ酸素 九八六・七立 |
| (二) 六九九・四 | 二六三・一 |
| (三) 三四九・七 | 一三一五・五 |
| 計 一三一・四 | 四九三三・三 |
| | 六二四四・七 |

即ち純粹なる硫化鐵中の硫黄一庇を焙焼することは、理論上空氣零度七百六十耗の六二四四・七立を要すべし。されど實際、硫酸製造に際しては、十分に亞硫酸瓦斯を酸化せしむるの必要ある爲め、通常、煙突に逃走する所の瓦斯は、九三・六パーセントの窒素及び六・四パーセントの酸素を含有せしむるを必要とするを以て、此の過剰酸素の數量をXとなし、其の數量を算出するときは、左式を得べし。

$$(4933.3 + X + \frac{79}{21}X) \times \frac{6.4}{100} = X$$

$$X = 454.1$$

窒素の量 過剰酸素の量 過剰酸素に伴ふ窒素

$$\frac{79}{21}x = 1708.4$$

$$\therefore (454.1 + 1708.7) + 6244.7 = 8407.2$$

此の式によりて硫化鐵の硫黄一庇を燃焼するに要する空氣は、八四〇七・二立なるを知るべし。之に依りて焙焼瓦斯の成分を求むれば次の如し。

| | |
|----------------------|--------|
| 亞硫酸瓦斯 | 六九九・四立 |
| 亞硫酸を三酸化硫黄に酸化するに要する酸素 | 三四九・七 |
| 過剰酸素 | 四五四・一 |
| 理論上の酸素に伴ふ窒素 | 四九三三・三 |
| 過剰酸素に伴ふ窒素 | 一七〇八・四 |
| 計 | 八一四四・九 |

之を百分率に改算すれば左の如し。

| | |
|-----|-------------------------|
| 亞硫酸 | 八・五九パーセント(實際は之より少きを常とす) |
| 酸素 | 九・八七 |
| 窒素 | 八一・五四 |

然るに、一〇〇立は三・五九三七立方尺にして、庇一は〇・二六七貫弱なるを以て之を改算すれば、硫黄一貫々の焙焼に必要な空氣は、一一三三立方尺零度七六〇耗となるを知るべし。然れども實際に於ては硫化鐵の焙焼硫黄は四〇パー

セント前後を以て普通となすにより、其の焙焼瓦斯の容積及び送入せらるゝ空気が總て二割内外の減少を見るものと知るべし。

硝石爐 硝石爐は鑄鐵製の鍋にして、焙焼爐の後部に設置せらる、而して爐内に投加する智利硝石は、硫酸の注加と共に焙焼瓦斯の熱によりて硝酸に分解せらる、其の分解に使用する硫酸は、グローヴナー塔硫酸と稱するボーメー六十度のものを使用す。又、硝酸曹達を用ひずして、直接に硝酸を使用することあり。此の場合にては硝酸をグローヴナー塔上に送り、含硝硫酸と共に雨下せしむるを便とす。又最近に於て、硝酸曹達を水に溶解せしめ、之を濾過して霧状となし、直接鉛室に使用するものあり。硝酸搾(酸性硫酸曹達)の殆ど市價を有せざる今日に於ては、此の方法は正しく名案たるに値すべしと雖、此の方法を施行するに方りては、肥料製造等の如き其の成生硫酸の不純を意とせざる場合に限ること勿論なりとす。孰れにしても硝酸の消費量を節減して硫酸製出額の多大なるべきは製造者の苦心する要點にして、硫酸工場に於ける硝石の消費額は通例使用硝石中の硫黄分に對して、約三五パーセントなりと雖、最も成績の佳良なる工場に

於ては其の消費額二パーセント以下に下るものあり。

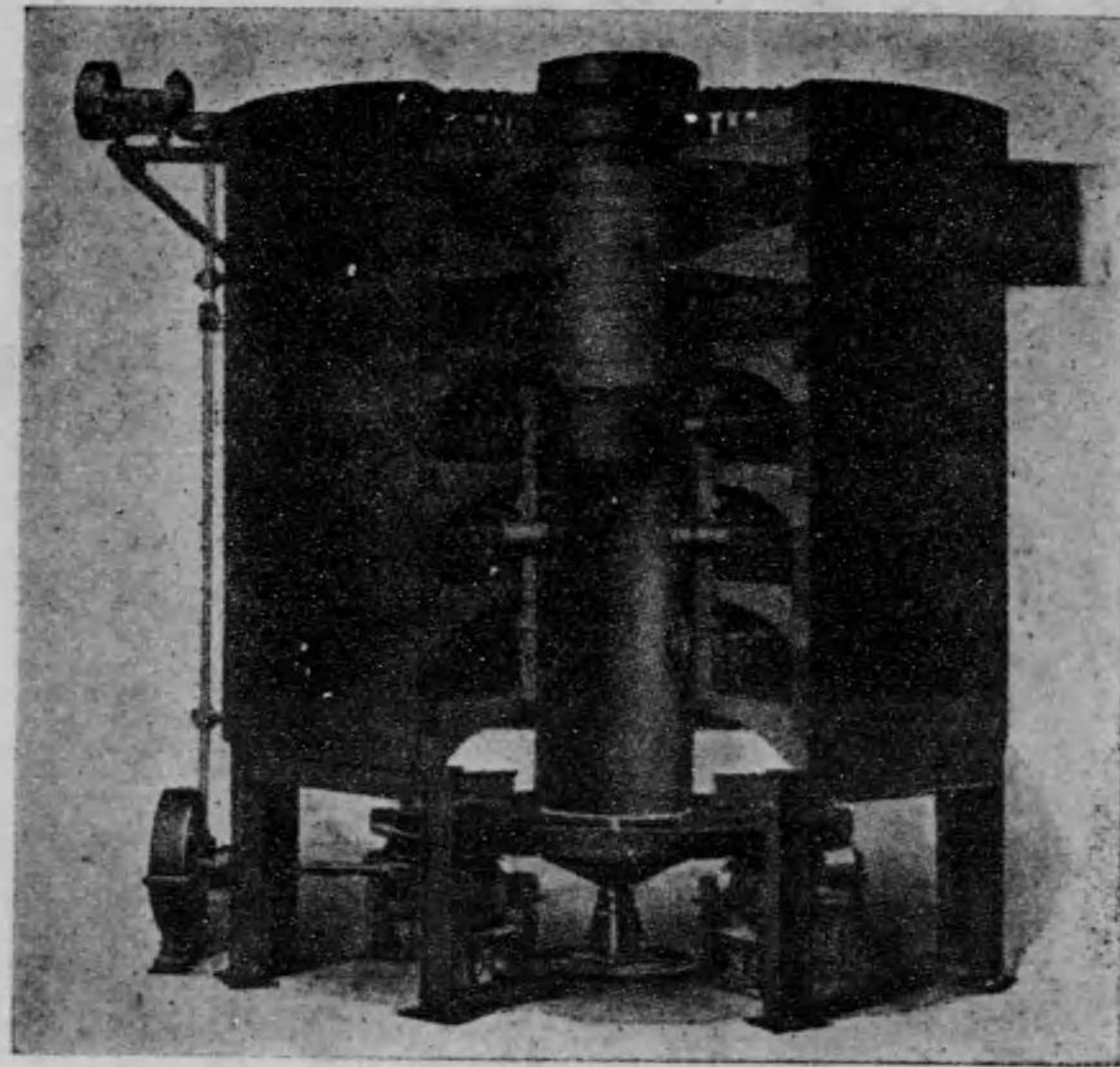
焚硫爐 焚硫爐は硫黄を焙焼するに使用する爐にして、其の構造種々あり、ルング氏の發明に係かるもの、又ハリソン・ブレニア氏の案出に係かるものあり。本邦に於ては、西川式焚硫爐等ありて、廣く使用せられたりしが、近來硫黄は殆ど硫酸製造用として使用せられざるにより、其の説明を省略す。

焚礦爐 焚礦爐は大別して二とす、一を塊礦爐といひ、一を粉礦爐と稱す。塊礦爐は今を距る約六十年前、英國に於て發明せられたる装置に基づき、爾來、化學者の見地により多少の折衷を加へて使用せり。此の爐の大きは種々あれど、通常、爐格面積四五尺平方乃至六尺平方にして、爐の高さは十尺乃至十五尺なりとす。而して其の投礦量は二十四時間内に爐格一平方尺に付き三貫匁乃至四貫五百匁を用ふ。斯く使用量の増減あるは、主として使用する礦石の性状品質及び季候の寒暖等に關するものにして、通例、夏期に於ては冬季に比して一割以上の減量を免れざるものとす。

粉礦爐は從來マレットラ式即ち階段式のもの使用せられたりしが、仕事口より

不必要なる空氣侵入し、且、操作上多大の勞力を要するにより、種々なる廻轉式、機械爐發明せられ、本邦に於てもオプライン式のもの、殆く使用せらるれど、何れも一長一短にして、斯業上遺憾少なからざりしが、最近、英國の發明に係かるハリス式機械爐及びブッエップ式機械爐なるものは、稍其の面目を改めたるものと稱せらる。

鉛室 鉛室は通例、地上十尺乃至十五尺の高さに建設せらるゝものとす。是れ時として硫酸の漏出することあるも、容易に見出し易き等の利便あるによる。然れども、近時實驗の結果として鉛室は可なり高く築造する方、其の效多きを認められ、米國に於ては七十尺の高さを有する鉛室を作る爲め、地上より直に鐵骨によりて建築し、底部にはアスファルトを敷設せりといふ。本邦に於ても五十尺に近きもの數多建設せられたりと雖、其の高さ三十五六尺を超過するときは、建設費頗る増加するを以て、斯業者は特に其の經濟的關係を顧慮するの必要あるべし。其の構造に方形あり、圓形のものありて、互に其の優劣を主張するものあれども、其の高さにして同一なる場合は、效率上、さしたる差異なきものとす。



第一圖 粉礦機 爐

構造大略 堅牢なる基礎の上に煉瓦又は鐵筋コンクリートの支柱を建て、其

の上に大梁を渡し、次に大梁と直角に小根太を設け、床板を張り、床上に支柱を建て、鉛板を張りつけ、屋根を設く、而して鉛板の上部は鉛室の天頂に渡せる小根太によりて支持せらるるものにして、其の使用する鉛板は通常五封度乃至六封度なりとす。

ものと雖、二十萬立方尺を出づるもの少し。又其の數も一定せず、一箇より多き

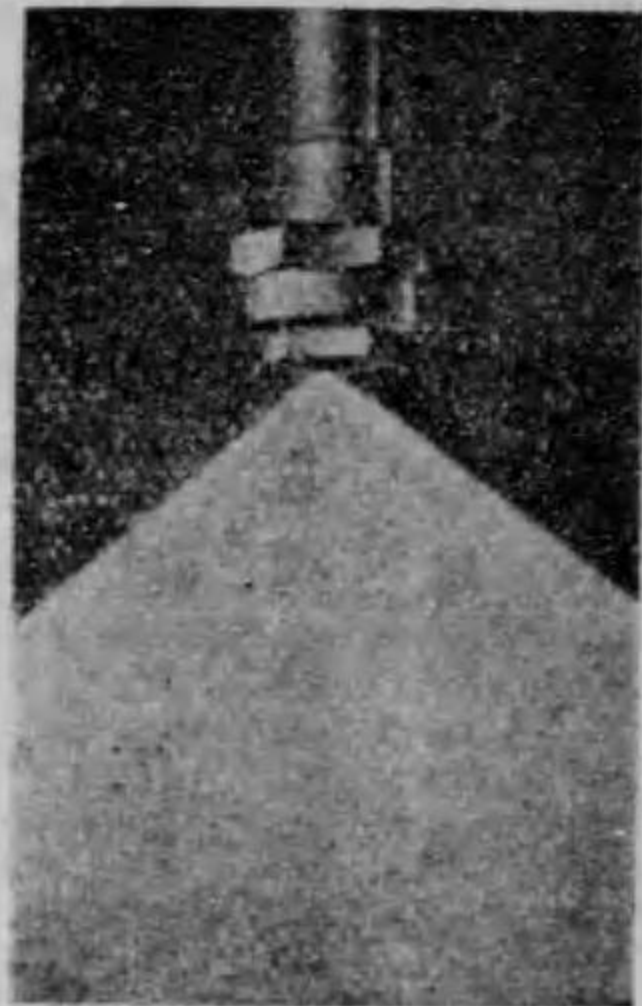
鉛室の容積は種々ありて一定せず、其の最も小なるものは一萬立方尺にして、最も大なる

は七箇に及ぶものあれども、多くは三箇を以て一組となす。而して設計の際、其の容積を定むるには、一晝夜の硫酸製出量を豫算し、其の硫酸中の含有硫黄分一封度に對する鉛室の容積を豫定し、其の總容積を算出するものなり。

舊式なる方形鉛室にありては、硫黄一封度に對する鉛室の容積十七立方尺乃至二十立方尺を以て普通とすれども、新式なる方形鉛室其の他圓形(マイヤー式)鉛室等に於ては、其の容積十立方尺乃至十三立方尺を以て普通とせり。鉛室と鉛室とを聯絡し、又鉛室と塔とを連結せしむるには、直徑一尺乃至三尺位の鉛製の接續管によるものとす。

鉛室内にて製出せらるゝ硫酸は、ホーメー四十六度乃至五十六度を普通となすにより、製造の際頗る多量の水分を供給せざるべからず。而して水蒸氣を送入せんには、蒸氣汽鐘の氣壓四十封度以下のものにて足る。然れども水蒸氣を使用するとき、其の熱によりて鉛室内の溫度上昇し、硫酸製造上、鉛室の容積を要すること多大なるの嫌あるが爲め、近來は概ね白金製の霧吹器により水を霧狀となして使用す。此の器を使用するとき、單に硫黄又は礬石の焙燒量を増

圖 二 第



霧 吹 器

通風 鉛室内に於ける通風は、強きに過ぎ弱霧きに失するも、共に硫酸の生成量に悪影響を及ぼし、硝石の消費額を増加せしむるものなれば、其の適度なる通風を経續せしむること必要なり。而して其の通風を助長せしむべき原因は

次の如し。

一 焙燒爐にて燃焼する亞硫酸瓦斯は、同温同壓にありては空氣に比して二倍以上重しと雖、爐内に於ける亞硫酸瓦斯は、其の溫度殆ど三百度に達するを以て、其の比重輕くなり、終に外氣より輕き瓦斯體となり、焙燒瓦斯の通風を助くる

加せしめ、硫酸の製出額を増加せしむるの效あるのみならず、大に石炭の消費量を遞減せしむるの利益あり。

霧吹器は其の種類頗る多しと雖、獨國ベンカー式のもの最も實用せらる。

鉛室取扱に關する注意事項 硫酸製造に際し、鉛室取扱に關する注意事項は多々あれど、其の要點は通風、水分、及び硝石の供給、溫度の四項となす。

に至る。

二 鉛室内に於て亞硫酸瓦斯水及び高級酸化窒素の三者より液體硫酸製出せらるゝを以て、鉛室内の一部真空を生ず。之を補充せんが爲め焙燒瓦斯の運行より通風を惹起す。

三 ゲールツァグ塔の後方に煙突建設せらるゝが爲め、之により焙燒瓦斯を導き通風を起さしむ。然れども煙突を使用せざる場合に於ては扇風機を使用し、其の通風を計るべきは勿論なりとす。

煙突なるものは固より通風に關する唯一の武器なるに相違なしと雖、風力其の他季節等により其の力に不同を來すこと免れ難く、隨つて變動を生じ易きにより常に扇風機を利用し、其の通風を一定せしむること必要なりとす。

水分 鉛室に於ける水分の供給を適度ならしめんには、鉛室試験臺の滴酸及び鉛室の底より汲み取れる硫酸を検するに在り。鉛室内に於ては水の供給過不足共に大害あるものにして、不足なる時は、ニトロシル硫酸は水に逢うて直に硫酸及び三酸化窒素に分解するを得ず。鉛室内の硫酸中に溶解し、或は鉛室結

晶を生成することあり。水の供給過剰なるときは、高級酸化窒素及び酸素は水分と相互作用して硝酸を生じ、鉛室の鉛を腐蝕すること大なるにより、鉛室内に於ける硫酸は必ずボーメー四十五度以上に保つこと必要なり。

硝石の供給 硝石は焙燒瓦斯を酸化せしめて硫酸となすに必要なものなることは既に記述せる所なるが、其の供給過剰なるときは、高級酸化窒素の量非常に増加し、終に其の全部ゲールツァグ塔にて吸収する能はざるに至り、煙突に通過するの不利あり、又不足なるときは、直に鉛室内の調子を攪亂せしめ、操作の順調を缺如すべければ、常に細密なる注意を以て其の供給を計らざるべからず。

鉛室の温度 鉛室内に於ける温度は主として鉛室内に於ける化學的反應によりて起る化合熱なり。鉛室にして極めて順調なる場合に於ては各鉛室に於ける温度略一定し、即ち第一室第二室間の温度の差は大凡其の割合を一にするものなれど、若し鉛室にして多少にても其の順調を失するときは、第一に影響を受くるは其の温度なり。故に鉛室の操作を司るものは此の温度に對しては深甚なる注意を拂ひ、少くも二時間毎に其の變化を調査して室内の變動を豫防す

るやう努めざるべからず。

鉛室内に於ける温度の高低は季節により多少の差を生ず。嚴冬季に於ては鉛室内の温度夏期に比し十度位低下するを常とす、是れ夏季に於ける硫酸製造力の冬季に比して遙に減少する所以なり。

ゲールサツク塔 鉛室より逸走する瓦斯は高級酸化窒素の多量を含める重要なものなり。之をゲールサツク塔に導き、塔上部よりグローヴ塔硫酸(七八パーセント)を雨下するときは、高級酸化窒素は其の強硫酸に吸収せられ、塔外に流出す。此の塔は通常九封度の鉛板にて張り詰め、内部に穴明煉瓦を積込み、硫酸及び瓦斯の接觸面を増大ならしむるやう建設せるものにして、塔上に硫酸分配装置の設け在り。塔内に雨下する硫酸をして各部均一に分配せしむ。

此の塔の大きさは鉛室の容積に對し少くも二パーセント以上なるを要す。若し小ならんか、爲めに硝石の消費量を増大し、製造上に悪影響を及ぼすべし。

グローヴァー塔 こは鉛室と焙焼爐との中間に築造せられたるものにして、ゲールサツク塔より流出せる硫酸に適宜の鉛室硫酸を混和せしめ、此の塔上より雨

下せしむるときは、塔内に於て焙焼爐より發生する高温度を有する亞硫酸瓦斯と相接觸し、鉛室硫酸は其の水分を蒸發して濃厚となり、含硝硫酸は分解せられ、三酸化窒素及び硫酸となり、三酸化窒素は再び鉛室に送入せられ、硫酸の生成を助く。而して塔下より流出する硫酸は、其の温度非常に高きにより必ず冷却装置を通過せしめざるべからず。

塔の内部に穴明煉瓦を積み、又硫酸分配装置等の設備あることゲールサツク塔に等しと雖、此の塔は瓦斯の温度非常に高きを以て、其の周圍に十二封度の鉛板を張り、底部に二十四封度乃至三十六封度の鉛板を使用す。此の塔の大きさを定むるには、一晝夜に於ける硫黄の焙焼量一噸に對し五百五十立方尺を標準とし、其の總容積を算出するものとす。

揚酸器 硫酸を塔上に揚げ、又製造所以外の高き場所に送らんとするには、アシドエグと稱する揚酸器あり、又自働揚酸器なるものあり、空氣壓を利用せるものにして、孰れも使用せらる。

最近の發見に係るフェルライスの酸ポンプなるものは揚酸器として最も賞用

せらる。之を使用するときは、從來硫酸を塔に揚ぐる爲め二十五馬力以上を費せしを僅々一馬力半にて足れりといふ。

硫酸の精製 硫黄製の硫酸は稍純なれども、硫化鐵を以て製造せるものは頗る不純なり。不純物の主なるものは砒素、硝酸、亞硝酸、セレンウム、鉛、亞鉛、銅、鐵等にして、其の精製法に種々あれど、工業的に大仕掛に精製せらるゝは、硫化水素を發生せしめ、之を亞砒酸塔と稱する塔の内部に導き、同時に塔上より硫酸分配器によりポイマー四十八度の硫酸を雨下せしむるに在り。然るときは硫酸に含有せらるゝ砒素は硫化物となり、沈澱し、硫酸は塔外に流出すべし。此の液を尙數時間、暖處に放置し、濾過器を通過せしめ、砒素の存在を認めざるに至りたる後、之を煮詰室に送るものとす。此の際、使用する硫酸はポイマー五十度以下のものに限る、然らざれば分解する惧あり。本法を施行するときは砒素の外、セレンウム、アンチモン、鉛等を同時に除去することを得べし。又硫酸中の硝酸、亞硝酸等を除去せんとするには、硫酸アンモニアを使用するものなり。硫酸アンモニアは硫酸中の不純物たる窒素化合物なる硝酸等と相互作用して窒素を放出す。

硫酸の煮詰 鉛室内の硫酸がポイマー四十六度乃至五十六度を以て普通となすものなることは既に説明せしが、若し是より尙濃厚なるものを製出せんとせば、鉛室硫酸を煮詰めて蒸發せしむるか、或は三酸化硫黄を吸收せしむるに在り。強硫酸として市場に販賣せらるゝは、ポイマー六十度、ポイマー六十五度及びポイマー六十六度の三種なりとす。而して硫酸はポイマー六十度位までは之を煮詰むるも、單に其の含有水分を蒸發するのみなるを以て、六十度硫酸の煮詰用としては鉛板煮詰鍋を使用すと雖、六十度以上に達するときは、鉛板腐蝕せし、使用に耐へざる爲め、ポイマー六十五度等の強硫酸に於ては總て磁器、硅酸器又は白金鍋等を使用するものなり。硫酸は煮詰めて其の沸點三百三十八度に達せば、水及び亞硫酸に分解するにより、實際に於ては、ポイマー六十六度以上の硫酸を製造すること困難なるを以て、此の場合には接觸式によるを可とす。

發煙硫酸

發煙硫酸は無水硫酸を強酸硫中に溶解せしめて製出するものにして、濃蜜狀

にして褐色を帯び、一八九六の比重を有す。空氣に觸れて白霧狀の煙を生ず、是れ無水硫酸が空氣の濕氣と相化合して普通硫酸に變ずるなり。

製造法 硫酸鹽をレトルト内に入れ、之を分解して三酸化硫黃を發生せしめ、之を強硫酸に吸収せしめて製出す。近來、接觸式製造法益盛んなるにつれ、此の硫酸は大概該方法によりて製出せらるゝに至れり。

接觸法硫酸

人と人乃至國と國との交渉が行惱みを生ずる場合、又は其の解決を速かならしめんとする場合に、兩者の間に、仲裁者又は媒妁者を立たしめば、双方の一致和解に極めて有效なる結果を齎すの事實は、吾人の常に遭遇する世態の一般なり。之と殆ど同様なる現象を屢化學反應の上に發見す。亞硫酸瓦斯を酸素と結合せしめて硫酸を製する場合に、或適當なる媒介者の力を藉つて其の反應を促進せしむるが如きは其の一好例なり。吾人は其の媒介者を特に「接觸劑」と稱す。接觸法硫酸とは即ち以上の方法に依つて得たる硫酸を意味す。

無水硫酸の製造に接觸劑を用ふることの有効なる事實の發見せられたるは、今より百年の昔なれど、其の工業上に應用せらるゝに至りしは最近十數年の事に屬す。獨米、伊、英等の諸國には數多製造所の設置あり。本邦に於ては陸軍省所轄の工場に其の製造所を有するも、未だ十分なる好成績を見ざるが如し。亞硫酸瓦斯と酸素と化合して無水硫酸となる反應は吾人の所謂「可逆反應」にして、或條件の範圍外に於ては反應が逆行するものなり。



亞硫酸瓦斯

酸素無水硫酸

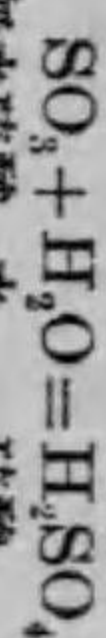
即ち接觸反應に依つて最も順當に而も多量に無水硫酸を得んには、四百乃至四百五十度の溫度を保たしむるを要す。之を超過せば、無水硫酸漸次分解して以上の反應は逆行するに至る。従つて溫度の調整を十分に考慮せざれば、製造作業は失敗に終る。又亞硫酸瓦斯及び酸素の混合瓦斯中に粉塵硫黃の蒸氣、砒素、或は水銀化合物等を含有するときは、接觸劑に猛烈に害毒を及ぼして直にそれを無効たらしめ、且装置の速かなる損害を惹起す。従つて硫化鐵礦を燒きて得らるゝ、燃燒爐瓦斯は十分に冷却に水洗し、又水蒸氣にて洗ひ、且濾過して此

等の有害なる毒物を除去せざるべからず。

普通に用ひらるゝ接觸劑は白金石棉、酸化鐵等なれども、接觸作用をより、有效ならしむる爲め、粒狀の純酸化鐵を鹽化白金の溶液に浸して、然る後、之を或温度に於て乾燥したるものを使用し、或は酸化鐵を豫め硫酸鐵液に浸して接觸劑となす方法もあり、又無水硫酸マグネシウムに白金液を注ぎて後、亞硫酸瓦斯の存在に於て之を乾燥し使用することあり。

獨逸に於けるバヂシ、會社の製造方法は、工業的に成功したる最初のものにして、此處に於ては接觸劑として白金石棉を使用せり。接觸劑は鐵管の中に或間隔を以て層狀に置きたる有孔平板の上に薄層として横へらる。冷却精製せられたる燃燒爐瓦斯は、先づ以上の鐵管と鐵管の間の空隙を通過して、其の間に適温にまで鐵管を冷す。然る後、上部の口より接觸室に入り、鐵管の中を通過して下り、其處に生成したる無水硫酸は室の下部より逃る。操作の初めに於ては鐵管を適當に温め置くの要あるを以て、冷却せる瓦斯は一旦装置の下底を通過する間に外部より瓦斯パーナにて熱せらる。されど反應進行するに従つて自

身の反應熱によつて熱せらるゝにより、最早、外熱を與ふるの要なきに至る。斯くして生成したる無水硫酸を水或は稀硫酸に溶解して普通の硫酸を製す。



無水硫酸 水 硫酸

硫酸含量九五パーセント以上に達すれば、少量の硫酸第一鐵折出して酸を蛋白色に濁らすことあり、此の際には少量の水を加へて清澄となすべし。發煙硫酸を製するには、無水硫酸を五十乃至六十度に冷して、之を九五パーセント濃度の硫酸に溶解すれば可なり。

『白金無水硫酸マグネシウム』酸化鐵等を接觸劑とする方法も、各地の製造所に於て現に採用せらるゝ方法にて、酸化鐵を用ふる場合には白金の場合と異なり、燃燒爐瓦斯の精製を要せず。粉塵砒素其の他の不純物は酸化鐵によつて抑留せらる。

本邦に於ては未だ實際工業として認むべきものすらなき今日、歐米の現勢は已に鉛室硫酸の全盛期を過ぎて、鉛室硫酸對接觸鉛酸の工業戦今や方に酣なりとす。

接觸法硫酸が初めて其の工業的成功を遂げたる時に於ては、此の新方法の爲めに鉛室硫酸は全く壓倒せらるべしと豫期せられたり。然れども今日の狀態より觀察するときは、ホーム六十度即ち硫酸の含量八〇パーセント内外の硫酸特に其の純粹なるものを要せざる限りに於ては、鉛室法に依る硫酸は接觸法に比し著しく廉價に製造せらるべし、即ち人造肥料、砒硝、晒粉等の製造に要する硫酸は鉛室法に依るを以て利益とすべし。之に反して、九〇パーセント以上の濃硫酸特に純粹なるものを要するときは、接觸法に依るを以て利益とす。硫酸が濃厚且純粹なるに従ひ、益、利益を加ふるものなり。故に石油の精製、火薬、染料等の製造に要する硫酸は、接觸法に依るを以て利益とすべし。斯くの如き利益範圍が存在するを以て、此の兩方法は其の工業として存立の意義を有すること明らかなりとす。

第三章 鹽酸、砒硝、及炭酸曹達

鹽 酸

鹽素と稱する黄綠色の瓦斯をかの飛行船に使用せらるゝ水素と等量に混じて日光に曝せば、爆鳴を發して化合し、茲に新なる一の瓦斯を化成す。是れ今、吾人が述べんとする鹽酸瓦斯なり。以上の現象を實際的製造に應用せんとする企てなきにあらずと雖、其の最も適當なる原料として現今専ら食鹽鹽化ナトリウム及び硫酸を使用しつゝあり。今、試に食鹽と硫酸とをフラスコに投入して加熱すれば、一種の刺戟臭を有する無色の鹽酸瓦斯を發生し、外氣に觸れて忽ち白霧を生ずべし。是れ同瓦斯が空氣中の水分を取つて揮散し難き小水滴を生ずるが故にして、其の如何に水に吸収せられ易きかを示す。普通、鹽酸と稱するは、即ち此の鹽酸瓦斯を水に吸収せしめたるものなり。鹽酸に濃と稀の別あるは、吸収せられたる瓦斯量の多寡に依るものにして、市販の濃鹽酸は百分中三五内外の鹽酸を含有し、其の比重一・一八内外にあり。稀鹽酸と稱するは通常一〇

パーセント鹽酸を意味すれども、水にて稀釋せば任意の稀鹽酸を得べきは勿論にして、其の大體の百分率は通常比重を測定し、表に照して定む。

現下の歐州戦争に於て、獨軍が曩に塹壕戰に應用して、其の猛性を發揮しつゝありと稱せられし毒瓦斯の一は恐らく之ならん。

鹽酸は諸種の金屬、酸化金屬等を溶解して鹽化金屬を化成する性質を有するが故に、各種の目的を有する鹽化物の製造に使用せらる。又二硫化マンガンに作用して鹽素を發生するを以て、鹽素工業、就中漂白粉の製造に應用せられつゝあり。然れども他方に勃興しつゝある電解工業より來る鹽素の爲めに壓倒せられんとする趨勢に在るは、鹽酸工業の不利とする所なりとす。鹽酸は其の用途を廣く有機、無機、製藥、染料、其の他膠、ゼラチン等の諸工業に見出し、化學實驗室に於て一日も缺くべからざる必須品たり。稀鹽酸を石灰石(大理石)、方解石、其の他の炭酸鹽に注げば、盛んに炭酸瓦斯の泡沫を發生するが故に、炭酸瓦斯の製造に利用せらる。此の炭酸瓦斯が蠟燭の火を消滅せしむる現象を通じて、小學の兒童と雖、已に鹽酸なる名稱を知悉せり。斯くまで鹽酸は極めて普通なる

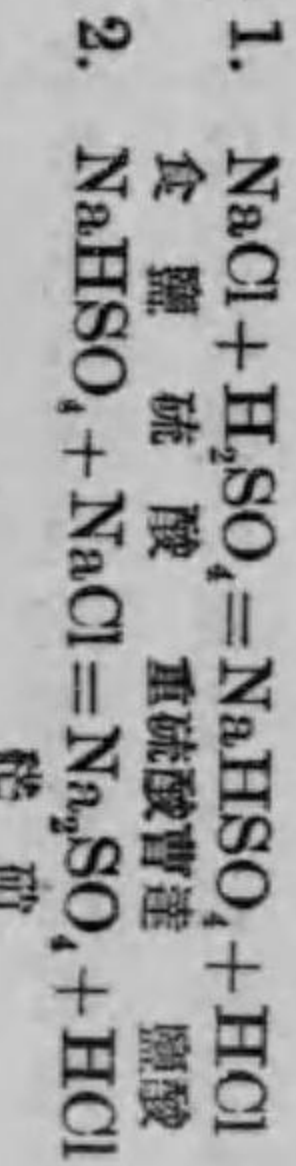
工業藥品にして、其の製造の源は遠く百四十年の過去に發す。然れども恐らく永久に新しかるべき工業の一たるべし。由來、鹽酸工業たるや、其の副産物たる碇硝(硫酸曹達)の需要と甚大なる經濟的關係を有し、従つて世の推移、敵對工業の勃興と共に、一進一退の波瀾を生じたるも、今日尙依然として生命の危地に陥ることなきは、吾人の生活に直接間接甚だ有用なる工業品たればなり。吾人は左に其の製造方法の概要を述べん。製造法の主要なるものは次の三なり。

- 一 食鹽と硫酸を用ふる方法(ルブラン法)
- 二 硫酸の代りに亞硫酸瓦斯と酸素と水蒸氣とを用ふる方法(ハイグリーツ法)
- 三 硝酸製造の副産物たる重硫酸曹達より製する方法

ルブラン法 我が國は總ての食鹽の供給を海水に仰ぎ、其の價甚だ高し。曹達工業の今尙企業的研究調査の時期に於て未だ起らざる一大理由も實に此の點に存す。従つて鹽酸工業に於ても已むを得ず高價の海鹽に甘じつゝある情

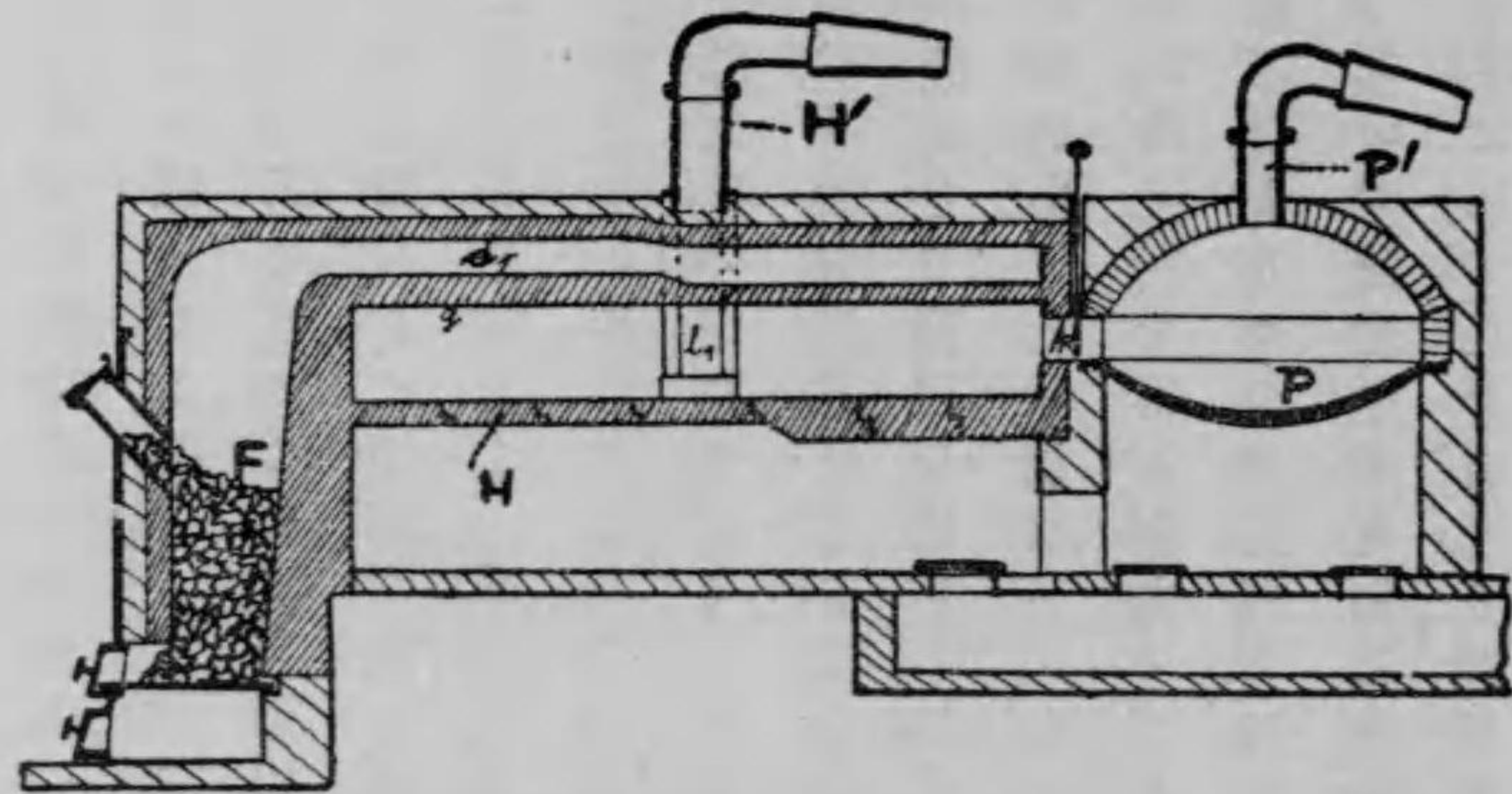
態なり。獨逸に於けるが如く岩鹽供給の富源が萬一極東の地に發見せらるゝことありとせば、管に供給の點に於てのみならず、其の岩鹽量多く且有害の不純物を含まざる點に於ても甚だ喜ぶべきことなれども、岩鹽調査の空望が尙空望として何等有力なる手懸りも見出されざる憾みあるを如何せん。他方硫酸に至つては我が國已に供給の不足なし。

食鹽に硫酸を注ぎて熱するとき、比較的低温度に於ては、鹽酸の他方に重硫酸曹達を化成し、赤熱の温度に於て始めて反應完結して食鹽中の鹽素は全部鹽酸と化し、後に砒硝を残す。此の事實を化學反應式にて示せば次の如し、



従つて製造装置には、低熱及び高熱の兩加熱装置を要すべき理にして、低熱の爲めには加熱釜を、高熱の爲めには加熱床を用ふ。而して別に火爐を要するは勿論なり。第三圖に於てPなる鑄鐵製の釜に所要量の食鹽と硫酸とを投入し、Fなる火爐に石炭を焚き、火氣は矢の方向に進み、先づ加熱床Hを熱しつゝ、マッ

圖 三 第



ルの天井の上を過ぎ、マッフルを廻り、次に其の床下を通過して更に逆行、加熱釜の下に至り、釜を熱して遂に煙突に逃る。其の間P釜に於ては全反應の六七分通り進行して鹽酸瓦斯は逃れ去り、後に、過半重硫酸曹達より成る酸塊を残す。之を取り出して加熱床H上に移し、此處に於て一層高温度に熱して反應を完結せしむ。P及びHに於て成生したる鹽酸瓦斯はそれらP、Hの誘導管に依つて別々に導き去り、巧なる装置によつて瓦斯を水に吸収せしむ。P釜より得らるゝ鹽酸は、H床の物に比し純良なり。

吾人が實驗場に於て瓦斯を吸収せしむ

る際には、専ら瓦斯に或壓力を與へて液に吹き込むか、若しくは吸入ポンプを用ひて瓦斯を液内に泡沫となして引き込む方法を探る。然れども此の方法たるや大規模の工業に於ては不便の點多くして應用すべからざるを以て、或は溶媒を雨の如く降らして瓦斯を捕へ、或は瓦斯との接觸面を廣くして吸収に便する方法を講ずるを常とす。鹽酸瓦斯を吸収せしむるに於ても是等の方法を採用するものとす。而して瓦斯の溶解度は壓力に比例し、溫度に逆比例するものなれば、鹽酸瓦斯の溶解をよくする爲め、砒硝爐より誘導管に依つて別々に導れたる瓦斯は、先づ冷却塔A(第四圖)に來つて冷却せらる。其の際、瓦斯に伴ひ來れる水分は凝縮して鹽酸を飽和し、同時に潜熱を發生して冷却塔の效率を減却せしむるの嫌ひありと雖、爐より來れる硫酸、鐵砒素等は共に其の中に溶解して、他方に純良の冷瓦斯を得る利あり。冷却塔を出でたる瓦斯は、吸収瓶Bに到り、最後の吸収塔Cより來つて瓦斯と反對方向に流れつゝある酸水と接觸して吸収せらる。次いで残留せる瓦斯は、吸収塔Cを上る。塔は石、煉瓦等にて築かれ、塔内には中空にして孔を有する瀬戸物製のボール、或は石、コルクス等充填せられ、上

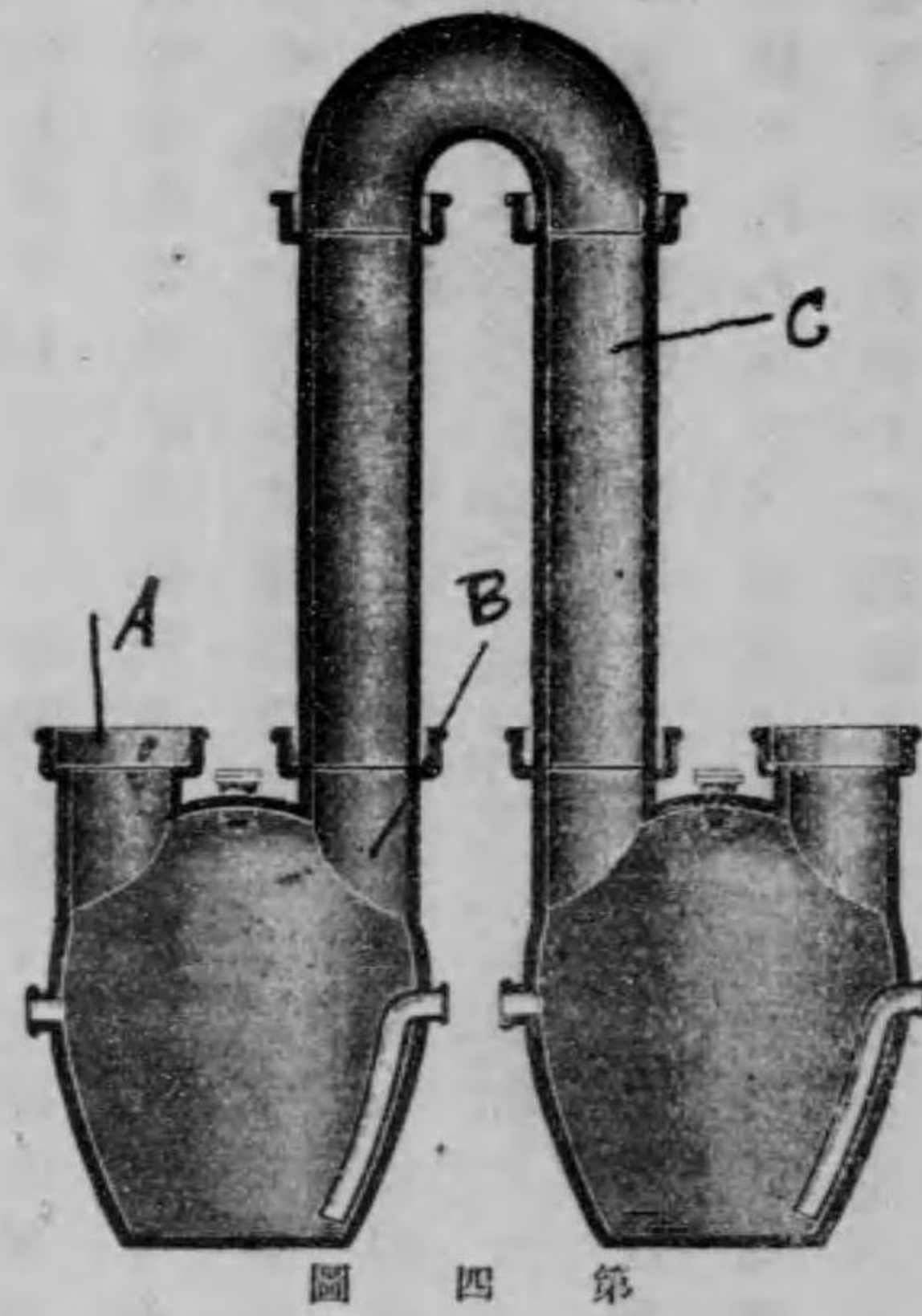


圖 四 第

部より雨を降らし、能ふ限り有効に瓦斯を捕へて逃竄の道なからしめんとせり。瓦斯を吸収しつゝ此の塔を下りたる水は、吸収瓶の一端より其の道を見出して、更に順次冷却塔の方向へと瓶内を流れ行き、其の間に瓦斯を吸収して漸次濃厚となり、冷却塔に最も近き瓶に至つて最強度の鹽酸となつて採取せらる。

冷却塔は花崗岩、砂岩等より成る石室にて、耐酸性の石又は瀬戸物の物體にて充填せらる。吸収瓶は第四圖の如き陶器製の器にて、Aは瓦斯の入口、Bは出口、Cは空氣冷却器の用をなす。器は少しく傾斜を與へて、酸水の自ら矢の方向に流るゝに委せあり、斯くして順次他の瓶に流れ入る。尙、近來種々の形を以て現れたる改良装置少からずと雖、皆其の原理を同じうせり。

斯くして得たる粗製の鹽酸は、硫酸、鐵、砒素等の不純物を含むが故に、適當の方法を以て之を精製す。ルブラン法に依る鹽酸は通常三二パーセントの鹽酸を含有す。されど加熱床より來るものは稍稀し。

ハーグリーヴ法 硫酸を製するには、亞硫酸瓦斯、空氣、水蒸氣、及び硝酸を要す。硝酸は反應促進の接觸劑乃至は酸化劑たるが故に、主要素は前三者なりとす。此の事實を知らば、鹽酸の製造に當つて硫酸其物を使用する代りに、前三者を直接に使用することの可能なるは、吾人の容易に想到し得る所なり。



食鹽 亞硫酸瓦斯 水 酸素 酸素 鹽酸

而も其の食鹽に作用するに當つて、其の反應の比較的遅々たるべきを推測する、亦難きにあらず。以上の方法は、鹽酸工業起りて百年の後始めて一工業として現れ、ハーグリーヴ法として知らる。

ルブラン法に用ふる鉛室硫酸の製造に方つて多量に發生する熱は硫酸の條下参照之を冷却するに種々の工夫を要するものにて、反應熱の損失を意味するものと見て可なるべく、之に反して、ハーグリーヴ法は此の熱を利用し得る得點

あり。且勞力の多少、操作の難易に於ても、餘程ハーグリーヴ法のルブラン法に優れるものあるを見る。然れども一利は又一害を伴ひ、ハーグリーヴ法は甚だ大規模の装置を要して資本の固定を必要とするもの多く、且反應遅々として時日を要し、良質の砒硝を得る利あるに反し、鹽酸の濃度は低く、結局、經濟上ルブラン及びハーグリーヴ法の得失相半ばするものと謂ふべし。

餘り氣密とならざる程度に於て煉瓦狀に固めたる食鹽を、直徑三間未滿、高さ二間餘の大なる鐵製圓筒に入れ、有孔の二重底下より、黃鐵礦又は硫黃礦を燒きて得たる亞硫酸瓦斯と空氣及び水蒸氣とを共に送る。其等の割合は二容の亞硫酸瓦斯、二容の水蒸氣、及び一容の酸素なり。反應進行するに従つて自ら反應熱を發生すれども、最初操作着手に當つて攝氏五百度に加熱するを要す。然る後、同溫度を保ちつゝ、反應進行す、爲めに燃料著しく節約せらる。されど溫度過度に上昇して食鹽の燻點に近づかんとすることあらば、多量の空氣を送入して之を制御する必要あり。

斯くして發生したる瓦斯は、前述の方法と同様なる原理の下に水に吸收せし

めて鹽酸となす。されどハーグリーツ法に依る鹽酸は其の酸量三〇パーセントを越ゆること稀なれば、従つて普通の鹽素工業に應用すること困難なり。此の方法は主として英佛に於て行はれ、獨逸には二三の工場あるに過ぎず。

第三の方法たる重硫酸曹達と食鹽とに依る鹽酸の製造は、ルブラン法に於ける第二の工程と全く意義を同じうするにより、之を反復するの要なかるべし。

以上は最も普通なる鹽酸の製造法なりと雖、進んで休まざる化學工業界に於ては、其の奈邊より何れの時新なる凱歌の響の起らずとも限らず。アンモニア、ソーダ法に依る曹達工業の副産物たる鹽化石灰より、硅藻土の如き硅酸物或はマグネシア及び過熱蒸氣を用ひて鹽酸を製する方法は、近き將來に於て事實たらんとすと稱せられ、或は加熱せる鹽化マグネシウム上に水蒸氣を通じて鹽酸及びマグネシアを製造せんとする試みは既に記録の上に在り、又電解工業の産物たる鹽素を水蒸氣と共に赤熱の炭火上に通じて鹽硫を製せんとする實驗も試みられたりといひ、更に鹽素と亞硫酸瓦斯と水とを以て、硫酸と鹽酸とを同時に製造する特許もあり。更に一轉して、鹽素瓦斯の存在に於て木材を乾溜して

鹽酸を製造する方法も講究せらるゝ等、吾人は暫く其等の成敗と實際的價値の如何を論ずるの資格を有せずとするも、唯驚異の眼を睜つて世の趨勢を觀、且討究するの要あるを感ぜずんばあらず。

砒 硝

砒硝は鹽酸の條下に單簡に記載したるが如く、鹽酸製造の副産物として得らるゝ硫酸曹達の謂にして、其の砒硝爐より取出したるものは結晶状態をなさず、其の良質のものは白く、不純分少けれども、普通は黄綠色をなせり。此の物は十分子の結晶水を取つて無色方柱狀の美麗なる大結晶を作る。 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 發見者の名に因んで命名せられたる所謂グラウバー鹽とは即ち是なり。

『副産物』といふは無論『主産物』に對する名稱なれば、鹽酸を主産物と看做せば、砒硝は副産物、吾人は場合に應じて主客轉倒するの自由を有す。鹽酸が主たるときは、其の需要砒硝に優越するを意味すべく、然らざる場合は砒硝を以て主と看做すべきは論を俟たず。而して歴史は鹽酸と砒硝と由來主客の位地鮮明な

らずして、其の辿り來りし運命の相類似せる所少からざるを語れり。

砒硝はルブラン法に依る炭酸曹達の製造に於ける中間の産物として必須の品なるが、曹達工業の初期に於ては、砒硝と共に生成する鹽酸瓦斯は之を利用することなく、徒に空中に放散せしめたるものなり。然るに鹽酸瓦斯は常に植物に有害なるのみならず、其の三五パーセント以上を含む空氣は多くの動物の生命を危くするものなれば、果然、工場近隣より抗議起れり、殊に英國に於て。茲に於て製造業者は空中高く瓦斯を放てば、多量の空氣に混じて何等面倒も起らざるべしとの考へより、八十餘間の高煙突を築けり。されど彼等は、鹽酸瓦斯の空氣よりも重く、而も空氣中の水蒸氣と相合して煙霧を生ずることに考へ及ばざりき。果して瓦斯は再び地上に向つて下降し來り、時に濛々たる霧となつて附近の生物を苦しむること甚だしかりき。依つて瓦斯を凝縮せしむるの餘儀なきに至り、長大の樋を通じつゝ、水にて洗滌する方法を講ぜしも、依然、瓦斯は空中に逃れ、生じたる鹽酸は當時用ふるに由なく、徒に煙霧を發生して空手傍觀の態なりき。當事者が如何に鹽酸問題を持て餘したるか、は、容易に想像し得べきに

あらずや。一八三六年に至り、現今の吸收塔に類するものによつて捕へたるも、不規則の作業の爲め是れ亦完全と言ふに至らず、而も一方、砒硝の製造愈盛大を加へて、鹽酸の生産亦相伴つて増加したれば、吸收塔あるにも拘らず、結局、空中に飛散する瓦斯量に於て従前と異なることなかりき。茲に至つて問題は窮せり。乃ち法律制定の餘儀なきに至り、一八五五年、白耳義に於ては、反射爐を廢して、マッフルを使用すべき法律制定せられ、漸く救済の緒に就きたり。英國に於ても稍之に後れて法律制定せられたり。然れども、單り獨逸に於ては、管に設備の合理的なりしのみならず、鹽酸の十分なる利用に就き多大の興味を以て研究せられたるが爲め、該工業に關する法律制定の必要も起らざりき。蓋し炭酸曹達工業に於て、アンモニアシダ法はルブラン法の大敵手たるが故に、之と相對抗せんには、必ずや他方に副産物たる鹽酸の用途を十分に開拓するの要あればなり。吾人は、此の小事に現れたる獨逸人の態度を觀來つて、該國産業の現勢に想到せば、蓋し思ひ半ばに過ぐるものあらん。

砒硝は、化學上、興味ある溶解度の關係を有するものにて、砂糖を水に溶解する

とき、熱を與ふば愈多量に溶解すると同一の論法を以て砒硝を取扱ふに於ては、直に吾人は不可解の事實を發見す。即ち結晶砒硝の溶解度は攝氏三十四度に於て最大限に達し、水百分中、其の三五四瓦を溶存するも、それより溫度を上せば、今まで透明なりし溶液は白き濁濁を生じて、溶解せる砒硝は析出し始む。百度に於ては實に水百分中、其の二三八瓦を溶存するに過ぎず。此の現象は、攝氏三十四度以上に於て、結晶砒硝は無水の狀態を取らんとする性あるを示し、且無水砒硝の結晶砒硝に比して溶解し難き所以を語るものなり。

凡そナトリウムの鹽類は殆ど總て水に可溶性なれば、此の點が工業上に便益を齎す場合尠からず。故にナトリウムの硫酸鹽たる砒硝は、石灰の有機或は無機化合物をナトリウム化合物に變化するに用ひらるゝこと屢にして、亞硫酸木質紙料製造に當つて、木材蒸煮液、重亞硫酸石灰を重亞硫酸曹達(ナトリウム)に變化するに供せらるゝ如きは其の一例なり。是れ一方に硫酸石灰の沈澱を生じて、新に生成せるナトリウム鹽の溶液と容易に分離するを得る利あるを以てなり。砒硝の過半は尙炭酸曹達の製造に用ひらると雖、又ガラス、群青の製造或は

コールドター染料の染色業者に向つて供給せらるゝ事莫大なり。尙少量なりと雖、醫藥用として下劑に、又食鹽、鹽化アンモニア等と同じく起寒劑として利用せらる。是れ概して鹽類の水に溶解する際には、水より溶解潜熱を吸収して水溫を低下せしむるの理に原づく。

日本に於ける鹽酸及び砒硝の産額左の如し、

| 年 代 | 鹽 酸 | 砒 硝 |
|---------|-----------|-------|
| 明治四十三年 | 1,120,000 | 3,350 |
| 同 四十四年 | 1,220,000 | 3,330 |
| 大 正 元 年 | 1,100,000 | 9,450 |
| 同 二 年 | 1,200,000 | 6,340 |

産出量に於ては、鹽酸は山口縣、東京、大阪の順序に在り、砒硝は京都、大阪、東京、山口の順序をなせり。

硝 酸

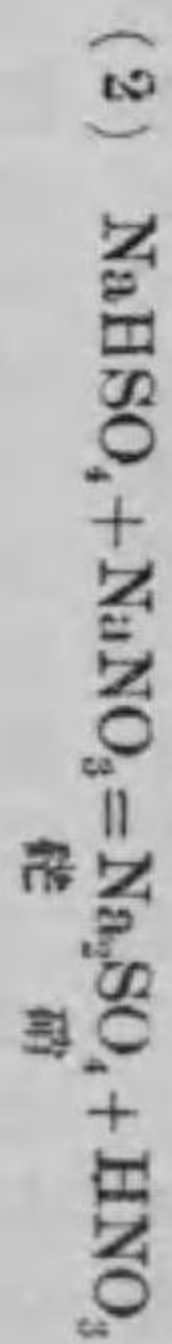
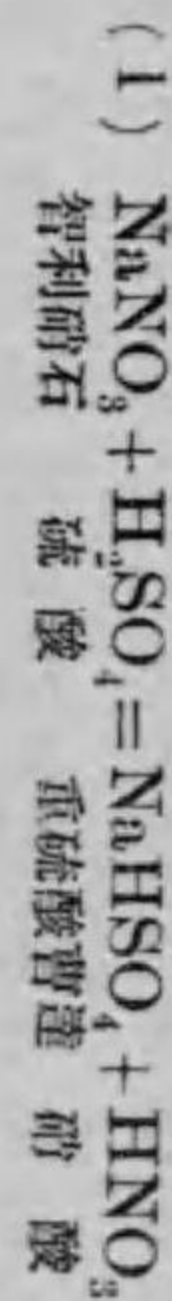
夏日、電光霹靂を伴つて沛然たる驟雨の到れる後、試に其の地一帯の雨水を集

めて檢せんか假令微量なりと雖、水が硝酸の幾許かを含有するを發見すべき筈なり。蓋し硝酸は窒素酸素及び水素の一化合物にして、空中放電によつて空氣中の窒素は酸素と結合し、水に遭遇して硝酸を形成するが爲めなり。硝酸鹽類は土壤を肥沃にすといふ意味に於て、夕立は雷鳴を伴ふを可とす。凡そ酸、窒の兩元素は、常溫にあつては勿論、假令赤熱の溫度に於ても化合することなし。然れども電氣火花の發生する極めて高き熱に逢へば遂に化合して酸化窒素となり、水と結合して硝酸を形成す。此の理を應用して、現時、諾威に於ては大量の硝酸を製造し、之を石灰と化合せしめて硝酸石灰となし、『諾威硝石』と稱して肥料に供せらるゝこと甚だ多量なり。此の問題に就いては、別に『空中窒素固定』の條下に於て詳説すべく、吾人は茲に最も普通なる從來の製造方法を概説するに止めんとす。

南米智利に於て莫大の產出ある『智利硝石』は、速效肥料として特に畑地に適用せらる。されど此の物は、單に肥料としての用途あるのみならず、硝酸製造の最も適當なる原料として其の需要甚だ大なり。普通硝石と稱するは加里の硝酸

鹽にして、ナトリウムの硝酸鹽たる智利硝石に比し甚だ高價にして、二倍以上たるを常とし、而も同量の硝酸を得るに要する硝酸の量を比較せば、後者は前者より少量にして可なり。それにも拘らず、加里硝石が純結晶を得るに容易にして、従つて純良の硝酸を製出し得といふ理由の下に、一八五五年までは普通の硝石を用ひたり。然るに、同年に至つて智利硝石精製法の改良により、極めて純良の結晶を製出し得たるを以て、爾來、硝酸製造の唯一原料として賞用せらるゝに至れり。

硝酸は、硝石に濃硫酸を注ぎ、之を蒸溜して製す。其の際、硝石中のナトリウムは硫酸と結合して硝酸の他方に重硫酸曹達を生ずること鹽酸の場合に類似す。此の重硫酸曹達は、過剰の硝石と共に尙高熱せらるれば、硝酸と砒硝とに化すること亦鹽酸の場合と相似たり。



然れども實際上は鹽酸の場合に反し、第一の工程までに止めて第二の工程ま

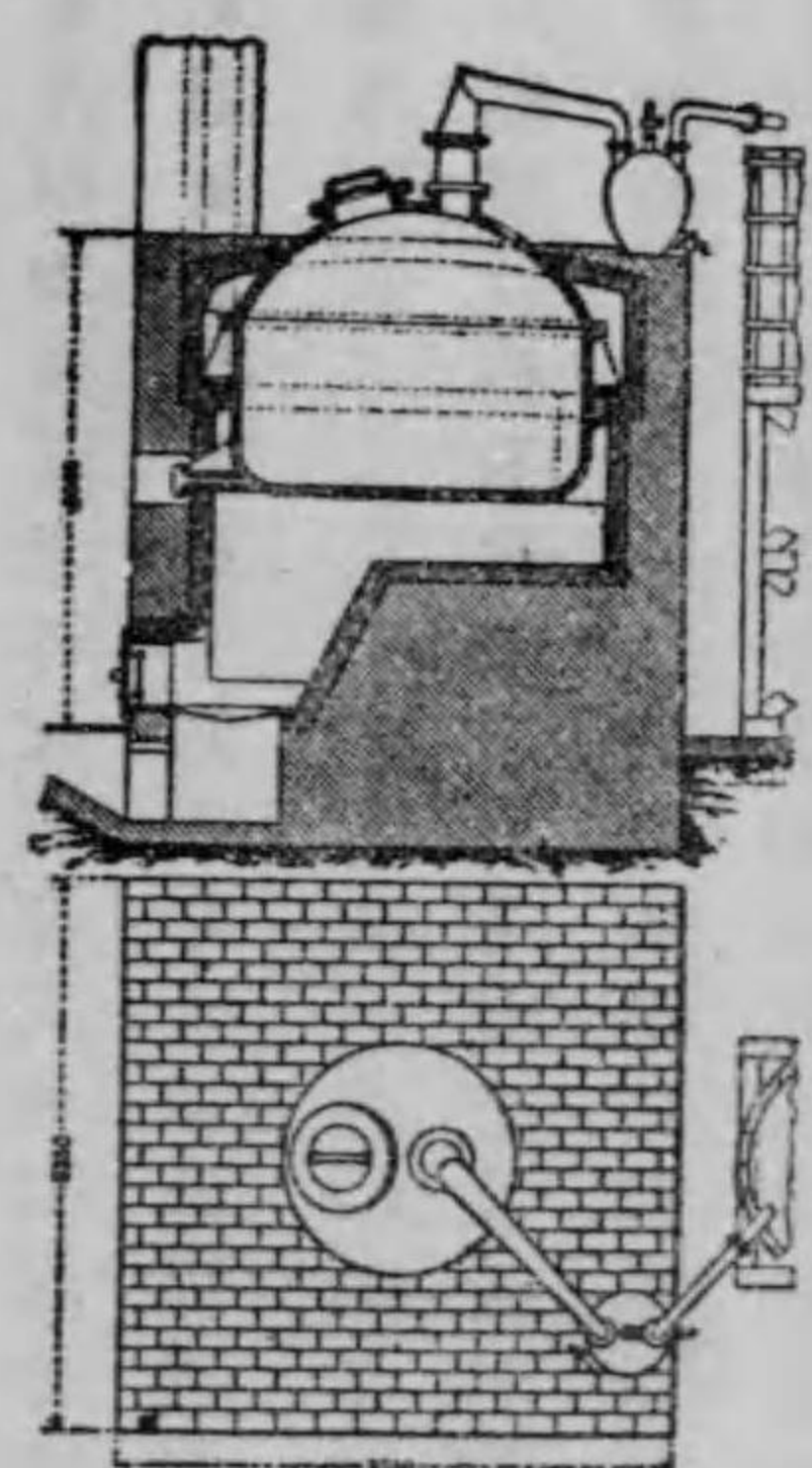


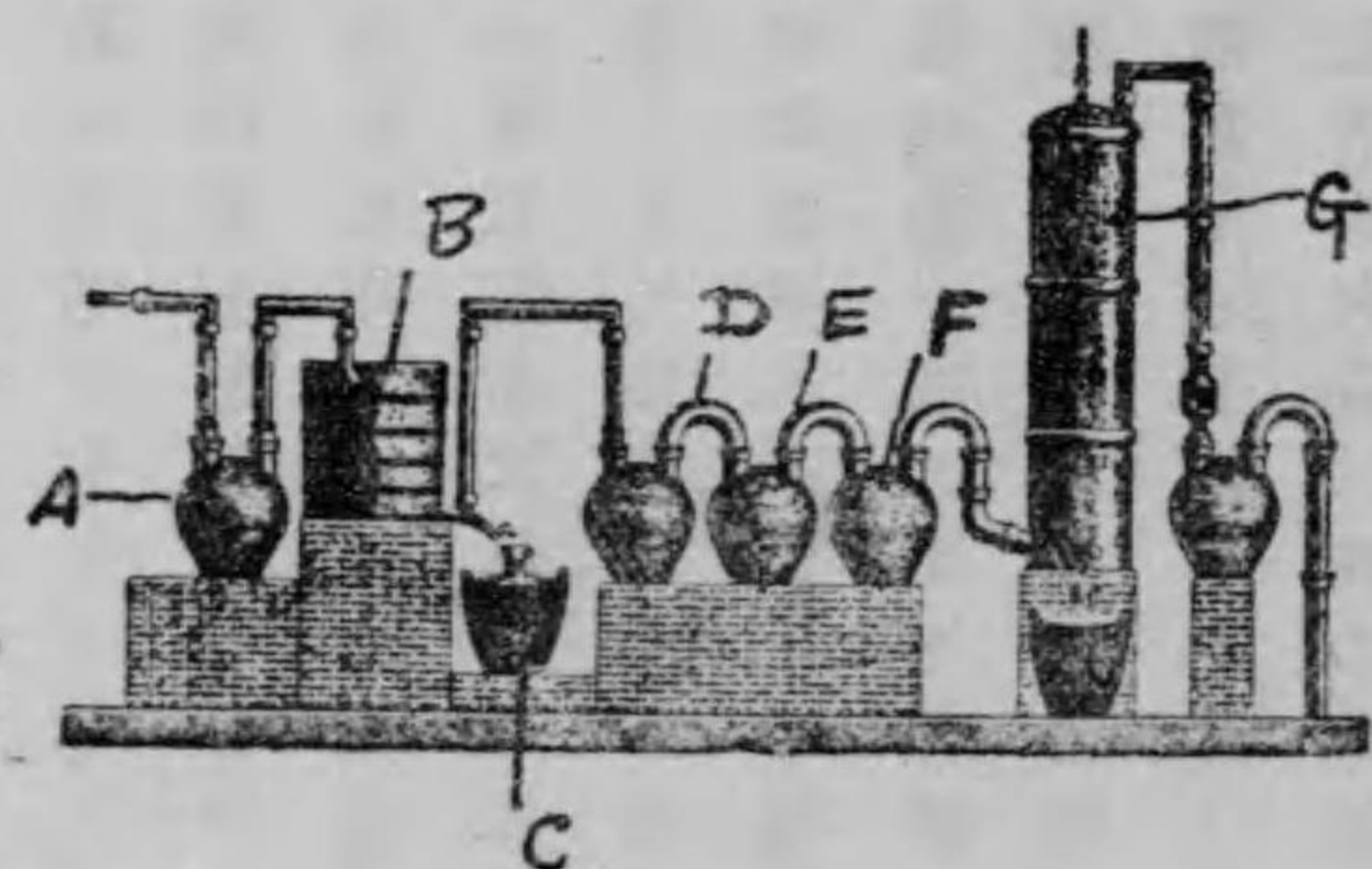
圖 五 第

て進めず、従つて硝酸製造の副産物は重硫酸曹達なりとす。此の物は食鹽と共に熱して、鹽酸の製造に利用せらるゝこと既述の如く、又高熱によつて硫酸及び砒硝を生ずるにより、其等の製造に利用せらるべき可能性を有すれども、特筆すべき實際的價値を有せず。海岸に位置する某工場等に於ては、海中に投棄して

其の徒なる堆積を免れたるものと稱せらるゝ程なり。染色業者に用ひらるゝこともあり。

第五圖に示せるが如き大なる鑄鐵製レトルトに硝酸と硫酸とを投じて蒸溜す。其の溜出量を大にして燃料を節約する目的を以て適當なる減壓蒸溜を行ふを可とす。硝酸の蒸氣を誘導する上部の管は、單に螺旋仕掛にてレトルトと連結しあるにより、破損の際は容易に取換へ得る便あり。

凝縮装置は第六圖に示せるが如し。硝酸製造に於ては、蒸溜器よりも寧ろ凝



縮装置に重要な工夫と注意とを要するものにて、由來、幾多の困難研究を経て今日に及べり。第一の受器Aは、先づ最も不純なる硝酸を集收する用をなすものなり。凡そ智利硝石が不純にて、食鹽其の他過

鹽酸物等を含むときは、吾人の既に知る如く、食鹽は硫酸に作用せられて鹽酸を化生し、鹽酸は硝酸に働きて鹽素及びニトロシル鹽化物等を生じ、是等は他方に生ずる二酸化窒素の如き窒素の酸化

六物、並びに蒸溜の際に於ける飛沫泡沫に伴ふ硫酸、其の他不純の固形物等と共に、生成せる硝酸に溶解混和して製品を不純にすること甚だしきものなり。是れ即ち先づ硝石の精製を要し、且第一凝結受器Aの必要な所以なり。尙又此の受器は次の冷却コイル装置に到る前に、一旦硝酸の蒸氣を或程度まで冷却する用をなすが爲め、コイルの速なる損傷を防遏する效能を

有す。第二のBは凝縮装置にして、耐酸瀬戸物又は石を以て製せるコイル(蛇管)を水に浸せるもの、硝酸蒸氣の大部分は茲に凝縮して、下方の受器Cによつて採取せらる。D、E、F等は、Bを素通りしたる蒸氣を受くる装置なり。斯くても尙硝酸蒸氣を残すに依り、其の最後の痕跡をも捕へんと目的を以て、Gなる平板塔を使用す。厚き鑄鐵壁の塔にて、中に耐酸瀬戸物製の多數の平板を疊々無数の層に適當に積み重ねて、塔の上より雨を降らす装置なり。

斯くして順當に得られたる硝酸は、比重一・三三乃至一・四一即ち硝酸含量五三乃至六九パーセントの強度を有す。従つて尙濃厚なる強硝酸を得んには、別に濃硫酸等を加へて再蒸溜を行ふを要す。而も猶、亞硝酸瓦斯或は他の不純分を含有するを以て、適當の温度に温めたる乾燥空氣を送入し、不純の瓦斯を驅出して精製するを必要とす。其の際、尿素を入れて窒素の酸化物を分解して除去することもあり。其の空氣送法に關しては、種々改良工夫せられたるものあれども、精製法の原理に於ては、皆其の揆を一にす。

以上は最も普通なる従來の蒸溜法なるが、此の製造法に於て蒸溜凝縮の装置

等改良せられたるもの亦尠からず。殊に一九〇二年、獨逸のフレンチナリ、ジュウアルツ兩氏の特許を得たる新装置などの如きは改良工夫至れり盡せりと謂ふべきものにて、遂に純良なる強度一〇〇パーセントに近き硝酸を直に製造し得と稱せらる。吾人は、硝酸工業の爲めに之を喜ぶこと切なり。されど今や創造と進展の機運は其の鵬翼を擴げて世界の上を飛翔しつつあること今更贅言を要せざる所、單に硝酸製造の一工業に於ても、尙或は空氣より硝酸に進み、それより得たる合成硝酸石灰、諸威硝石より、更に一步を進めて容易に強硝酸に到らんとし、或はアンモニアを酸化して硝酸を製造せんとする試み等、刮目すべきもの二三にして足らず。誠に他日、従來の蒸溜法に依る硝酸工業の致命的敵對工業の起らざるやを保すべからざるなり。

硝酸は一種特異の臭氣を有する無色の液體なり。水とは任意の割合に混合し、其の硝酸含量の大體は、鹽酸の場合と同じく、比重を測定し、表に照して定むることを得。久時、日光に曝せば、一部分分解して二酸化窒素を生じ、爲めに液の色黄乃至赤褐色に變ず。又硝酸は容易に分解して酸素を生ずる性あるが故に強

力の酸化劑たり。衣類に附着して之を焦し、皮膚に觸るれば其の局部を黄色に變ずるにより、疎忽なる取扱は禁物なり。若し硝酸のみならず、濃硫酸、鹽酸等の強酸が衣類等に附着したるときは、直に水洗し、アンモニア水を注ぎて殘酸を中和し、更に水洗し置けば、損傷の虞なし。酸類を取扱ふ人ならなくも、蟻蜂等の刺傷に對して、アンモニア水は有效なるを以て、家庭に其の一瓶を備ふるを可とす。硝酸を諸種の金屬に作用せしむれば、通常濃々たる黄褐色の煙霧を發して溶解し、金屬の硝酸鹽を化成す。従つて染色用の硝酸鐵佛國リヨンに於ては、絹絲の染色に一日十噸の硝酸鐵を使用すといふ、其の他の硝酸鹽の製造に用ひらる。日露の戰役に於て、其の絶大なる偉力を顯したる下瀬火藥も、此の硝酸なくんば製する能はず、何となれば、ピクリン酸の製造に缺くべからざるものなればなり。鑛山採掘に方つて巨岩を破壊するに用ひらるゝダイナマイトは、亦之なくして得べからず、蓋しダイナマイトはグリセリン(リスリン)を硝酸と硫酸とを以て處理して得たるニトログリセリンを硅藻土に吸收せしめたるものなればなり。綿火藥は綿を硝酸にて處理して製し、無煙火藥は其の火綿より製せられ、雷汞と

稱する火藥の製造にも亦硝酸を必要とす。洵に硝酸なくんば軍國主義の思想も殆ど根柢なき空想と化し了るべし。假令、絶対に軍人不要の時代來るとするも、酸酸、或はアニリン染料の如き社會生活の必須品は一日も之なかるべからず。而して硝酸は硫酸(鉛室硫酸)の製造に、且アニリンの製造に缺くべからざる藥品たり。尙、コロデオ、セルロイド、人造絹絲(一種等の製造にも、是非硝酸の力を藉らざるべからず。茲に於てか、吾人は、硝酸の社會的恩惠の決して瑣少ならざるを認めざるを得ず。本邦に於ける産額は次の如し。

| 年 代 | 産 額 | 年 代 | 産 額 |
|--------|-----------|--------|-----------|
| 明治四十三年 | 二二六、〇〇〇 円 | 同 四十四年 | 二二一、〇〇〇 円 |
| 大正元年 | 六一、二〇〇 | 同 二年 | 八九、一〇〇 |

炭 酸 曹 達

炭酸曹達工業の濫觴は遠く十八世紀の中葉に溯る。當時は炭酸曹達の原料として専ら或種の海藻を用ひたるが、其等は不純分多くして曹達の含量僅に數

パーセントたるに過ぎざるを以て、多量の製品を得るは頗る困難の業なりき。然るに一方、其の需要は益増加して、到底海草曹達を以て之に應ずるを得ざるに至り、茲に世人の注意は食鹽に向つて轉じ、時の佛國政府に於ては懸賞を以て其の研究を世に訴へたり。最初、之に應じて一千圓の賞を得たるは巴里のアカデミーなりき。然るに、硃硝を炭と共に熱して曹達を製出する其の方法は、唯、實驗場に於ける一成功たりしに止まり、之を以て大規模に製造せんとする企は全く水泡に歸し、何等實際上の價値を示さざりき。而して世は新なる發明家の出現を望むこと切なるに方り、懸賞呈出の年より十六年の後、ニコル・ルブラン氏出て茲に始めて實際的曹達工業の源を拓きたり。

彼が實驗場に於て硃硝を炭及び石灰石、炭酸石灰と共に熱して容易に炭酸曹達を製造することに成功し、アカデミーより賞金を得たるは一七八二年の事なりき。彼は時にオルレアン公の醫師たりし誼みを以て、公に諮つて其の實行を畫策せんとせり。然れども公容易に之を信せず、先づ時の大學教授に依頼して其の實地試験を行ひたるに、素より合理的にして、山師的空想の試みとは其の選

を異にするが故に、勿論、良好の結果を擧げたり。茲に於て、オルレアン公は八萬圓の資本を投じてルブラン氏の爲めに工場を設け、彼をして其の監督の任に當らしめたり。ルブラン氏にとつてさしたる有利の契約もなかりしが、尙比較的多くの収益を得て着々歩を進め、一七九一年より向ふ十五年の特許權を得たりき。然るに時恰も佛國革命の時代にして、『自由』の叫びは怒濤の如く社會の上を奔騰し、腥き血潮の風は、日夜、斷頭機上を掠めて吹き荒み、頻に無辜の良民を威嚇しつゝありき。オルレアン公亦其の禍を蒙つて一七九三年、遂に慘刑の悲運に遭遇したり。支柱倒れて家全きを得ず、曹達工場は茲に閉鎖を命ぜられ、公賣に附せらるゝの已むなきに至り、而も公安協會は曹達を以て加里に代ふことの社會經濟上急務にして一般國民の要請する所たるの口實の下に、ルブラン氏に迫つて特許秘密公開の議を強談し、遂に權利取消の宣言を受けたり。有望の事業は着手後僅に二年にして瓦壞し、據るに人なく、或は勞夫として火藥工場に使役せられ、或は時に天外の漂客となり、悲惨なる窮迫の生活を送ること數年、痛恨遣る方なきも亦隱忍、時機の到來を待つ餘儀なきに至りぬ。一八〇一年、革命政

府は先の工場を再びルブラン氏に下附したれば、彼等は直に一百萬法の損害賠償を出願したるに、素より暴戻なる政府果して此の正當なる要求を斥け、唯僅に五萬法を下附したるに過ぎず。十年以前の懸賞金は今尙、彼の手に落ちず、交渉の結果僅に六百法を得たりといふ。工場我が手に還りたりと雖、尙之を經營するに豫期の資本を得ず、而も負債は山積し、彼が才能も英氣も殆ど煥發の餘地を存せずして逆境の裡に死せり。

斯くの如くして、炭酸曹達は佛國に於て創立せられたる化學工業なりしも、ルブラン法の最も盛んに應用せられたるは英國にして、海運業の隆盛と石灰の廉價とは、長年月の間、該國をして世界の曹達製造の霸王たらしめたり。曹達工業の歐大陸に普及せるは其の後に屬す。佛國人が初めてルブランの功績を認めたるは、英獨に於て數千萬噸の曹達が已に業にルブラン法に依つて製造せられたる後の事なりとす。ルブラン法の斯くの如く旺盛なりし時に當つて、從來研究と失敗を重ねつゝありしアンモニアソーダ法漸く其の實價を表し來り、一八六五年、遂にソルヴェー氏等の功により一工業として世に出でたり。爾來、ルブラ

ン法とアンモニアソーダ法と兩々相併んで先を争ふに及び歐洲大陸は擧げて曹達工業勃興の機運に際會し、爾來、兩法の對抗戰愈益猛烈となり、而もアンモニアソーダ法の改良よく時宜に適したるが故に、正に旭日昇天の勢を以て何時しかルブラン法を凌駕し、今に至つてはルブラン法纔に其の副産物鹽酸及び硫黃(アルカリ廢液中の化合硫黃)の利用によつて其の存在を持續せるに過ぎず。故に若し莫大の投資なかりせば、ルブラン法は已に過去の工業に屬して、唯曹達工業史上の一大異彩として尊重せらるゝに止まりしならん。而も硝子製造場に於て、ルブラン曹達工場より來る砒硝が炭酸曹達に其の位地を譲らんとする目下の傾向にして一朝事實となる曉に於ては、ルブラン法は最早現代工業として存在の意義を有せざるに至るべし。現に英國に於ては六割以上、獨逸に於ては八割以上既にアンモニアソーダ法に依つて製造せらるるといふ。

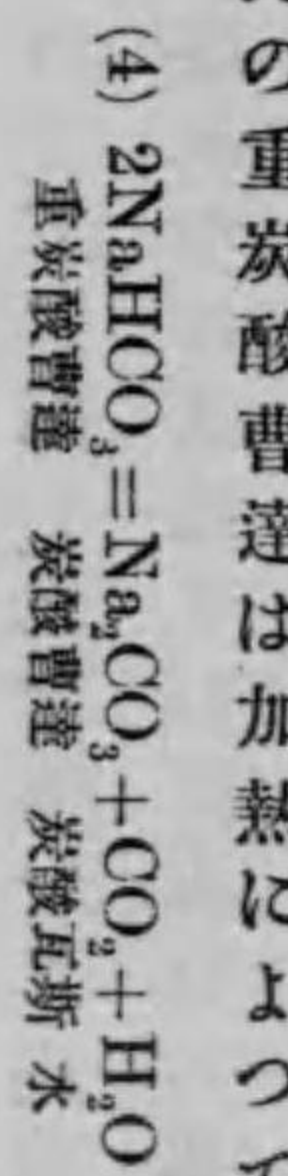
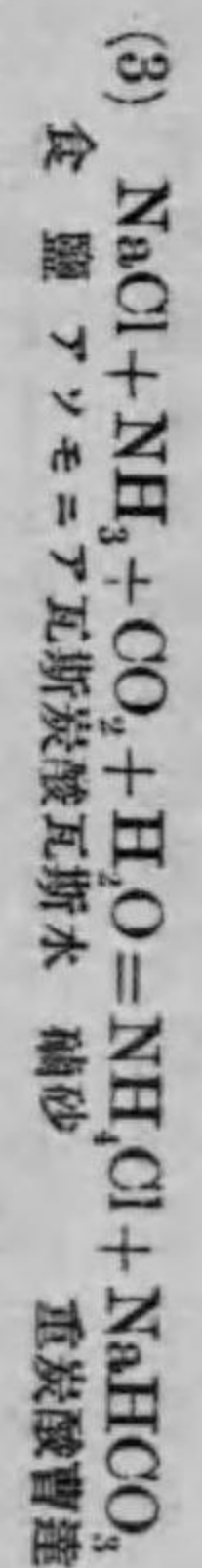
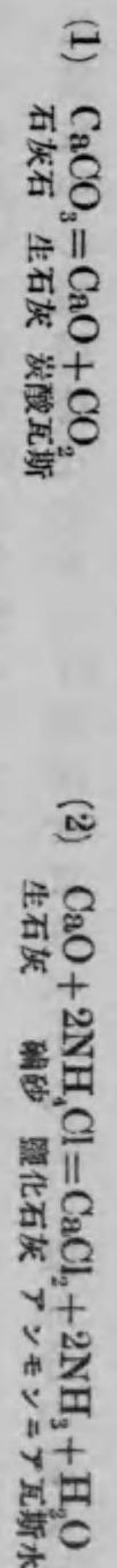
砒硝(硫酸曹達)を炭及び石灰(炭酸石灰)と共に熱すれば、先づ硫酸曹達は炭素の爲めに其の一分分たる炭素を奪はれて硫化曹達となり、而して酸素を奪ひたる炭素は炭酸瓦斯及び一酸化炭素となる。

(1) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}_2$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{C} = \text{Na}_2\text{S} + 4\text{CO}$
硫磺 炭酸曹達 炭酸瓦斯 硫化炭素
 次に其處に生成したる硫化曹達は石灰石と共に熱せられて硫化石灰と化し

(2) $2\text{Na}_2\text{S} + \text{CaCO}_3 = \text{CaS} + \text{Na}_2\text{CO}_3$
硫化曹達 炭酸石灰 硫化石灰 炭酸曹達

ルブラン法は即ち以上の原理を實際上に應用したるものなり。原理は斯くの如く簡單なり。されど實際に行はんとすれば、困難百出して非常なる苦心努力を要するものなり。而も第一原料碓硝に至るには吾人の已に知る如く食鹽と硫酸を要し、硫酸を得んには硫化鐵礦、硝石を要す、従つて曹達に到達するまでに愈多くの階段を昇らざるべからず。約言せば、ルブラン法に必要な主原料は、食鹽、硫化鐵礦、智利硝石、石炭製造原料及び燃料として及び石灰石の五種なり。アンモニニア・ソーダ法にあつては、食鹽、礶砂、鹽化アンモニニア、石灰石、及び石炭、唯、燃料としての四種を要す。即ち先づ常溫に於て食鹽を水に溶解し、其の飽和溶液或溶體の溶解し得べき最大量を溶解せる溶液を其の溫度に於ける飽和溶液と稱すを調製し置くべし。次に石灰石を焙焼して得たる石灰(1)を礶砂と共に

熱してアンモニニア瓦斯を發生せしめ(2)、之を食鹽液に溶解飽和せしむ。而して最後に石灰石焙焼の際一方に生ずる炭酸瓦斯(1)を以上のアンモニニア性食鹽液に吹き込みて重炭酸曹達を製す(3)。



此の重炭酸曹達は加熱によつて容易に炭酸曹達となる(4)。
 以上を以て見れば、アンモニニア・ソーダ法は頗る錯雜せる如くなれども、實際上の操作は比較的面倒ならざるものなり。尙(3)式に示せる如く、重炭酸曹達の生成と共に礶砂を副生するが故に、こは(2)のアンモニニア瓦斯發生に循環的に利用せらる。従つて礶砂は其の損失を補ひつゝ、作業を持續せば十分なり。(4)の炭酸瓦斯も亦(3)の如く食鹽液の飽和に利用せらる。茲に同法の一得點あり。
ルブラン法 水平に置きたる鍛鐵製の廻轉圓筒の内面は耐火煉瓦にて裡附

しあり。其の下には左右二箇づゝの齒輪ありて、其の輪齒は圓筒の周圍に附けたる左右一卷づゝの鐵帶の齒と嚙み合ひ、動力は齒輪に傳はつて其の圓筒を廻轉せしむ。圓筒の一端にある口は火爐と聯絡し、他端の口は曹達液蒸發罐と連絡す。碓硝爐鹽酸の條下參照より來れる碓硝塊を破碎したる石灰石及び石炭の細片と共に混合し、之を圓筒の中に投じ、火爐に石炭を焚きて、其の火氣及び焙を直接圓筒内に送りつゝ、圓筒を廻轉しながら熔融す。仕事終れば、圓筒の側面なる口を下に廻し、之を開いて内容物を流し出す。此の物は冷却して凝固し、數日間空氣中に放置すれば、水分の爲めに海綿狀の脆弱なる塊となる。之を吾人は「黒灰」と稱す——此の黒灰は生成せる炭酸曹達及び過剰の石灰石、碓硝、石炭、又石灰、種々の硫化物其の他の不純物より成る。

次に、黒灰中の炭硫曹達を水にて浸出せざるべからず。數部分の槽に區劃したる長方形の鐵のタンクあり。各槽は孔を有する二重底を備へ、且鐵管を以て總て聯絡せり。以上の黒灰を各部分に投じて、先づ第一の槽に水を注ぎ、其の中の炭酸曹達を溶解し、其の溫度の餘り高からざる間に鐵管を通じて第二の槽に

溶液を移す。次に同様にして第三に移し、最後に第四に至る。茲に於て、其の溶液の濃度が比重一・二四—一・二六なるを最適とす。餘り濃厚なるときは、不純分の溶解量多くして着色甚だし。次に、此の液を更に第一の槽に送つて、此處にて曹達を飽和せしめ、別に附屬せる鐵管により取り出し、樋を通じて曹達液溜槽に入る。第一槽中の泥狀殘渣は底の口を開いて出し、他の槽に貯ふ。此の泥狀殘渣は「アルカリ廢液」と稱せられ、硫化曹達、炭酸石灰、石炭其の他種々様々の不純物より成る。此のアルカリ廢液の利用は、ルブラン曹達製造の主要なる一副業なり。内容物を取り出したる第一の槽は清淨の水にて洗滌し、新に黒灰を投じて、應て再び第四の槽より輸送せらるべき液を受くる用意をなし置く。其の間に第二の槽の黒灰は已に新なる水にて浸出を終り、應て第一槽より來るべき比重一・二四—一・二六の曹達液を待ちつゝあり。其の曹達液來らば、第一槽に於て前行ひしと同様に操作して、曹達液及びアルカリ廢液を取り出す。斯くの如く第三第四と順を追うて間斷なく浸出作業を持續す。装置と時間の經濟及び作業をより有效ならしむる目的を以て此の種の浸出方法を採用する場合は、工業上

屢吾人の遭遇する所なり。

斯くして得たる曹達液は、浸出の際、石灰の作用を受けて化生せる苛性曹達を含有するを以て、

之を炭酸曹達に還す爲め炭酸瓦斯煙突瓦斯を利用すを吹き込むを常とす。

$$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + 2\text{NaOH}$$

石灰 水 炭酸曹達 炭酸石灰 苛性曹達
$$2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

苛性曹達 炭酸瓦斯 炭酸曹達 水
之を『炭酸化』と稱す。此の『炭酸化』は別に種々の不純分を除去する效能を有す。

炭酸化を終りたる曹達液は、之を静置して固形物を沈降せしめ、上澄液を取出して適當なる蒸發罐に入れて煮詰む。近來はセレン氏罐と稱して、鐵圓筒を縦に半截したる如き蒸發罐を用ふること多し。此の物は自働攪拌器を備へ、煮詰めつゝある間に析出する炭酸曹達の結晶黒鹽と稱す一分子の結晶水を含むは攪拌器の先端に附したるスクレーパーによつて掻き集められて罐の上端に來り、是れ亦自働的に運ばれ去る。濃厚に煮詰められたる母液は、時々取出して、別

の器にて更に煮詰め盡し、尙燒いて所謂『曹達灰』となす。

蒸發罐より取り出したる『黒鹽』即ち結晶炭酸曹達は、普通の反射爐に投じて燒く。されど以前に炭酸化を行はざりし場合には、此の黒鹽に鋸屑を混じて焙くべし。之に依つて鋸屑が燃焼して炭酸瓦斯と化し、炭酸曹達中の苛性曹達到働きて之を炭酸曹達到變ずること、恰も炭酸瓦斯を送入したる場合と同様なり。

斯くして得たる炭酸曹達の白色塊は、已に工業用として十分に純良なるものなり。若し其の結晶を得んと欲せば、水に溶解して適當に煮詰め、之を適宜の器に入れて徐冷すれば可なり。吾人が平常用ひつゝある透明なる結晶洗濯曹達は斯くの如くにして得らる。純粹なる結晶を得んには、鹽化石灰の少量を加へて結晶を作り不純分を除去す。

アンモニアソーダ法 先づ二六パーセント濃度の食鹽水を用意すべし。而して此の中に含まれたる石灰、苦土、鐵等の不純分を除去する爲め、炭酸瓦斯及びアンモニア瓦斯兩瓦斯の飽和器に於て過剰となりたるものを利用すの若干量を送入す。之に依つて不純分は多く炭酸鹽となつて沈降すべし。

次の工程はアンモニア瓦斯を通じて食鹽水を飽和せしむるに在り。其の装置は、吾人が已に鹽酸の條下に敘述したるが如く、塔式を用ひてアンモニア瓦斯を食鹽水に吸収せしむる方法を採ることもあり。されど又、槽式と稱して槽に食鹽水を入れ、之に瓦斯を送入する方法もなきにあらず。吾人は嘗て、瓦斯を液に吹き込みて吸収せしむるは、單に實驗場に於ける小規模の試みにのみ採用せらるゝものゝ如く説明したり。されどそれは一般的に敘述したるに止り、各般の設備操作の關係上、特に所謂槽式を選ぶを有利とする場合は、勿論其の限りにあらず。ソルヴェー氏はアンモニアの飽和に槽式を採用したり。即ち攪拌器を備ふる二箇の直立槽ありて、各上下二箇の側管に依つて兩槽の中間に位地する一の圓筒に聯絡す。圓筒は冷却用の蛇管と、アンモニア送尿管及び食鹽注尿管とを備ふ、勿論氣密に閉鎖しあり。兩槽は交互に使用するものとす。アンモニア瓦斯は送入に先だつて攝氏七十度以下に冷却するを要し、且飽和の際、溫度上昇するを以て、冷却蛇管に水を通じて冷さるべからず。斯くして飽和せられたるアンモニア性食鹽水は、槽の下端の口より鐵管を通じて、壓搾空氣の壓力によ

り靜置圓筒に輸送す。此の圓筒の下端は圓錐狀をなし、靜置の間に沈降したる不純分は其の先端の活栓を開いて排出し、上澄液は上部の側管より流し出す。次に以上のアンモニア性食鹽水に炭酸瓦斯を飽和して重碳酸曹達及び鹽化アンモニアとなす。石灰石及び重碳酸曹達の焙焼によつて得たる炭酸瓦斯は、一旦冷却し、且水を以て塔式洗滌を行ひ、粉塵及び亞硫酸瓦斯等を除去し置かざるべからず。吸収装置は、有孔曲面板によつて多數の部分に區劃せられたる高さ鐵塔なり。食鹽水は雨の如く降らすにあらずして、塔の三分の二位の高さまで之を入れ、下底より炭酸瓦斯を壓入す。此の際も矢張冷却装置によつて液を四十度以下に保たしむるを要す。瓦斯送入の間に化學反應愈進行し、難溶の重碳酸曹達は沈澱體となつて、他方に生成せる鹽化アンモニアの溶液と分るゝに至る。之を取出して濾過器にかけ、重曹、重碳酸曹達の異稱と礫砂とを分離するなり。此の礫砂の溶液は石灰と共に熱してアンモニア瓦斯の再生に利用せられ、吸收塔より逃るゝ過剰の瓦斯は食鹽水の炭酸化に利用せらるゝこと、已述の如し。而して重碳酸曹達は、愈最後の工程に移さる。

最後の工程とは即ち焼いて炭酸曹達となすことなり。以上の濾過器より來る重曹は母液を附着せるが故に、先づ水を細雨狀に注ぎて洗滌し、次いで之を反射爐又は廻轉圓筒等に投入して熔燒し、炭酸曹達となす。過熱して熔融せざるやう注意せざるべからず。而して此の際、發生したる炭酸瓦斯は、石灰爐よりの瓦斯と共に重曹の生成に利用せらるゝこと、是れ亦前述の如し。アンモニアシダ法の製造作業はこれにて完結せり。

斯くして得られたる炭酸曹達は乾燥せる白色粗鬆の塊をなし、九八—九九パーセントの純炭酸曹達を含有す。其の結晶を得んと欲せば、ルブラン法の場合に述べたると同様の方法に依れば可なり。

以上を以て吾人は炭酸曹達製造法の梗概を知り得たり。然れども之を以て直に、ルブラン及びアンモニアシダ兩製造法を比較考量し、而して其の優劣を推斷せんとする如きは、無論不可能の事に屬す。されど原料の種類、其の使用量、操作中副生物の再利用、實際上殆ど已むを得ざる原料の損失、製造装置の種類と、造設の難易或は作業の難易、之に伴ふ勞銀等の多少等、仔細に推考し來れば、吾人

は大なる困難なくして、アンモニアシダ法がルブラン法に優る所あるを發見し得べし。而して事實は已に其の眞なるを證明して餘りあり。吾人は、其の概念を會得せんが爲め、左に、信すべき一外國經驗家の示せる表を掲げんとす。該表は各地製造所に於て、一〇〇パーセントの炭酸曹達一噸を製造するに要する製造費を平均して得たる概算表なり。

| ルブラン曹達 | | ソルヴェイ曹達 | |
|-------------|----------|---------|----------|
| 石炭(一噸四圓) | 〇・四噸 | 〇・二一噸 | 八十二錢八厘 |
| 石灰石(一噸二圓) | 〇・一七五噸 | 〇・一六六噸 | 十六錢一厘 |
| 食鹽(一噸七圓二十錢) | 〇・二五〇噸 | 〇・二二噸 | 一圓五十八錢 |
| 硫化鐵礦及び硝石 | 一圓三十錢八厘 | | |
| 硝砂(損失の分) | | 〇・〇〇五噸 | 七十三錢二厘 |
| 勞働賃銀及び給料 | 一圓十一錢六厘 | | 五十五錢六厘 |
| 利益及び償却 | 六十錢 | | 五十錢 |
| 合計 | | | 四圓三十五錢七厘 |
| 鹽酸及び硫黃の回收 | 五圓八十八錢八厘 | | |
| 差引製造費 | 一圓二十四錢四厘 | | |
| | 四圓六十四錢四厘 | | 四圓三十五錢七厘 |

吾人は以上の概算表を通じて愈、アンモニアシダ法を採用することの有利なるを認めずんばあらず。それにも拘らず、本邦に於てはルブラン法に依つて

製造しつゝある現情なり。是れ今日に於ける我が曹達製造業は謂はゞ硫酸製造に随伴せる副工業とも看做すべきものにして、従つて其の硫酸を用ひて鹽酸及び砒硝を製し、更に砒硝より進んで炭酸曹達に到るの捷徑を選びつゝあるが爲めなり。然れども本邦曹達工業の如きは未だ全く第一期の時代を出でずして、已に舊きルブランも猶我にとつて新しきルブランたるは蓋し自然の過程たらん。されど世の推移と共に曹達の需要亦増加するに至るべく、従つて早晩本邦工業界も、歐米諸國が嘗て踏み來りしと同一の經路を辿るの日來らんか。本邦に於ける産出次の如し。

| | | | | | | | |
|--------|---------|----|----------|------|-----------|----|-----------|
| 明治四十三年 | 三、八五、〇〇 | 封収 | 三、七、三、八三 | 四十四年 | 三、三、三、六〇〇 | 封収 | 三、四、四、〇〇 |
| 大正元年 | 四、六五、七〇 | 封収 | 一、四、四、四六 | 二 | 年 | 封収 | 三、七、五、二〇〇 |
| | | | | | | | 一、三、〇、二二 |

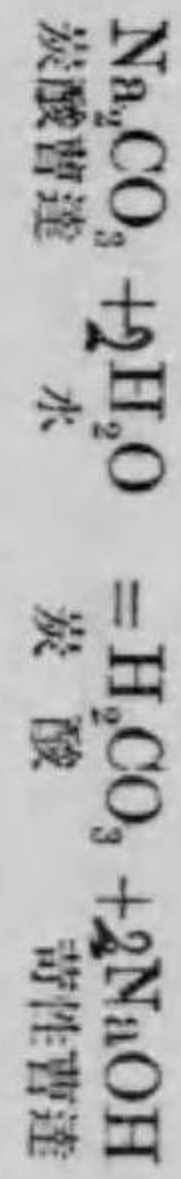
大正二年度産出量は兵庫、大阪、東京、北海道、廣島、神奈川の順にあり。

炭酸曹達の製造法は、別に氷晶石より到るの方法と、食鹽の電解によつて得たる苛性曹達に炭酸瓦斯を通して所謂炭酸化せしむるの方法とあり。されど前者は多量の産出ある北米、丁抹、グリーンランド等に於て行はるゝに過ぎず、而し

て後者に至つては其の眞價未だ知るべからずと雖、炭酸曹達工業に於ける吾人の所謂第二期第三期の境界線を引くものは、或は此の『電解炭酸曹達』ならんか、其の當否は吾人暫く後日に兆せん。以上縷述する所によつて、吾人は已に曹達工業の今日ある由來を知り、且製造法を知り得たり。然れども炭酸曹達の全常識を得んには、尙一步を進めて其の性状と用途を知らざるべからず。

食鹽を瀬戸物の器等に入れて空氣中に放置すれば、漸く溫氣を帯びて遂に液状となることあり。こは食鹽中に含まるゝ鹽化マグネシウムが溫氣を吸収するに起因するものにて、斯かる性質を『潮解性』と名づくるは人のよく知る所なり。然るに洗濯曹達にあつては久しきを経るに従つて其の表面より白粉を吹き以上と全く反對の性質を示すは、是れ亦人のよく知る所なり。こは十分子の結晶水を有する結晶炭酸曹達 $(MgCO_3 \cdot 10H_2O)$ が漸次其の結晶水を失つて、僅か其の一分子にまで減少するが爲めなり。此の現象を吾人は『風化作用』と稱す。又曹達を水に溶かせば、石鹼を用ひたる時と同様なる滑に沁る感覺を與ふ。こは炭酸曹達が水にあつて所謂『加水分解』を起し、水酸化曹達(苛性曹達)を游離するが爲め

なり。



洗濯曹達の生命は正しく此の點に存す。即ち斯く游離したるアルカリが脂肪を石鹼化して之を可溶性となすが爲めなり。温度高ければ、石鹼化速にして完全に行はる、従つて脂肪性垢の除去せらるゝこと速なり。されど同時にアルカリが衣類の纖維を侵す程度も亦進む。

炭酸曹達は洗濯用の外、脂肪酸を中和して石鹼を製造するに多量に用ひられ、又硝子の製造、製紙工場に於ては樹脂石鹼の調製に、且染色用に供せらるゝこと少からず。又水硝子、燐酸曹達、硼砂等一般曹達鹽類の製造に缺くべからざるものなり。殊に硝子工業に於て追々に碓硝の位地を奪はんと稱せらるゝが如きは、最も注目し値すべきものならんか。

第四章 燐酸肥料

燐酸肥料は其の種類頗る多しと雖、礦物質燐酸肥料として最も重要なるは、過燐酸石灰、重過燐酸石灰、及びトーマス燐酸石灰の三種なりとす。以下序を逐うて其の工業的製法の一般を叙せん。

過燐酸肥料

骨粉は西紀一七七〇年、英國に於て初めて肥料として使用せられし以來、燐酸質肥料として一般農家の施用する所となりしが、可溶性に乏しきを以て、其の效力頗る遅緩なりしより、終に西紀一八四〇年、碩學リィビヒは骨粉に硫酸を注加し、可溶性燐酸石灰たらしむるを得るものなることを發見せり。此の發明は實に過燐酸石灰製造の濫觴にして、又人造肥料界の發達に新紀元を劃せるものと謂ふべし。爾來、英國に於てフレミング、ロイズ、及びジルバート等の熱心なる研究により、其の卓效あるものなるを實地に證明せられ、爾來、次第に其の需用増加

し、終に高價なる骨粉の代用として天産燐礦石の使用を見るに至れり。燐礦石なるものは殆ど可溶性を缺如し、單に酸性なる腐蝕土質の外、其の效なきものなりしが、斯かる天産物をして有利なる肥料たらしめたるが如きは、實に偉大なるリイビヒの賜として吾人の感謝する所なり。本邦に於ては明治十九年初めて東京釜屋堀に其の製造を開始せし以來茲に三十年其の製造益、隆昌となり、年産額三十萬噸以上に達し、化學工業中の一大工業を以て目せらるゝに至れり。

製造原料 過燐酸石灰製造の原料は主として燐礦石及び硫酸を用ふ。燐礦石は天然に多量に産出せらるゝものにして、二種に區分せらるゝ、一を燐酸質海鳥糞といひ、一を燐礦と稱す。燐酸質海鳥糞は大概洋中の孤島なる珊瑚礁に産出するものにして、品質良好なり。其の成立の由來を考ふるに、海鳥糞の島内に堆積せるもの降雨の爲め腐敗酸酵せられ、窒素分は炭酸アンモニア等となり、揮發し、又は流出せらるゝも、燐酸は其の堆積地が珊瑚礁なる炭酸石灰なるを以て、一旦溶解せる燐酸は更に石灰と化合して沈澱せられ、燐酸石灰を生成するものにして、クリスマス燐礦、オリシャン燐礦等之に屬す。燐礦と稱するものは古代動物

の遺骨堆積したるもの化石して生成せるものあり。アルジェリア燐礦、フロリダ燐礦等之に屬す。本邦に於ける製肥原料として知られたる主なる燐礦石を擧ぐれば左の如し

| | | | |
|---------|-------|-------|------|
| 名 | 産地 | 名 | 産地 |
| ビスリヴァー | 北米合衆國 | ガフ | 亞弗利加 |
| ハードロック | 同 | 埃 | 同 |
| ラントベッブル | 同 | クリスマス | 印度洋 |
| アルジェリア | 亞弗利加 | オリシャン | 太平洋 |
| チャールズトン | 北米合衆國 | ラサ島燐礦 | 南洋 |
| アンガー | 太平洋 | | |

本邦に於ては能登の海濱に産出するものありと雖、其の品質不定にして、未だ肥料原料として適せるものあるを知らず。

以上列記せる燐礦中其の成分の最も高きはクリスマス燐礦にして、之に次ぐものをオリシャン燐礦となす。前者は燐酸石灰として八六パーセント乃至八八パーセントを含有すれども、其の質餘りに堅硬なるを以て、之を粉壺すること稍困難なる缺點あり。而して後者は燐酸石灰として八六パーセントを含有し、硬度稍柔軟なるにより其の研細比較的容易なりとす。此等の燐礦は現時世界に

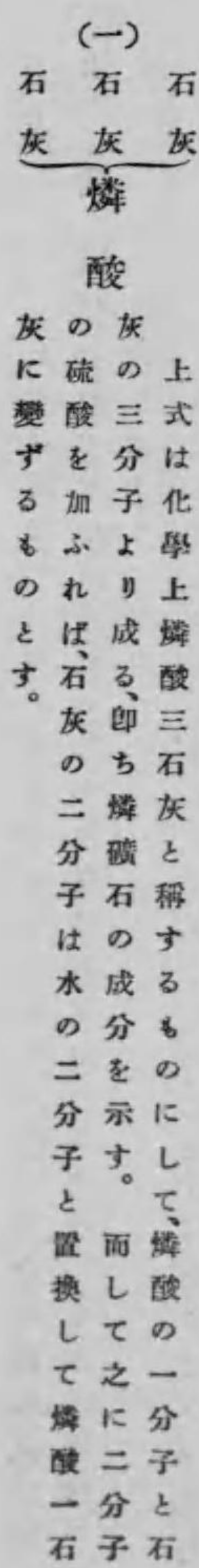
於ける最も高度なる燐礦石なるを以て、歐米各國に於ては製肥用の外製燐用として使用せられ、其の需用益盛んなるにより、其の燐酸の含有成分一パーセントに對する單價は、他の低度燐礦石の一パーセントに於ける單價に比して比較的高位に處るものとす、而して其の他の燐礦石にありては高度なるアンガー燐礦を除くの外、其の成分大概五五パーセント乃至七八パーセントの間にありて、前者に比し、鐵礬土、炭、酸物、又は弗化物等の含有量に富み、過燐酸製造の際、有害瓦斯の發散すること夥しく、品質劣等なるを免れずと雖、本邦に於ては、普通、過燐酸石灰の成分は全燐酸の一六パーセントなるにより、此の種の燐礦の需用極めて旺盛なり。

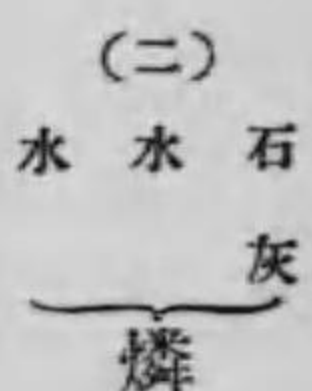
燐礦中には多少不純物として酸化鐵及び酸化礬土を含有するものなれども、其の含有量三パーセントを超過するときは、超過成分一パーセントに付き燐酸石灰の二パーセントを減じたる成分により市價を定むるを常とせり、燐礦にして多量の酸化鐵又は酸化礬土を含有するときは、過燐酸製造後に當りて、燐酸一石灰に相互作用して不溶解の燐酸鐵又は燐酸礬土を生じ、有效燐酸の成分を減

少せしむるの虞あるのみならず、製造に際し、酸性燐酸鐵及び酸性燐酸礬土を生ずべし。而して此等の酸化物は過熱によりて遊離燐酸を化成し、製品をして湿润ならしむ。又原料中、鐵礬土の含量多きときには、過燐酸石灰製造の後、貯藏せる際、有效成分の還元をして頗る迅速ならしむるの害あるものなれば注意を要す。

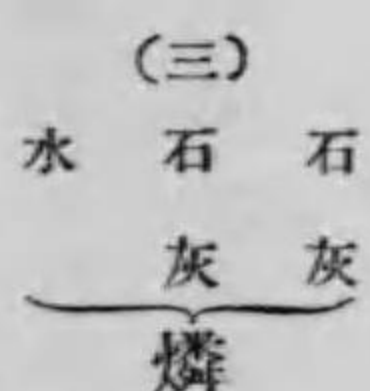
燐礦賣買に際し、市場に於て鐵及び礬土の含有量に對して特に注意を拂ひ、其の制限を設くるが如きは以上の理由に職由するものなり。

製造法 燐礦石を粉壺機によりて粉末となし、適量なる硫酸を注加し、數分時間攪拌したる後、之を肥料室に送入し、數時間若しくは一晝夜位放置したる後、之を搬出し、乾かして使用するものなり。此の製造に於ける化學的反應を最も通俗に説明すれば次の如し。





上式は磷酸一石灰と稱するものにして、磷酸の一分子、石灰の一分子、水の二分子より成る、即ち過磷酸石灰中の主成分たる水溶磷酸の成分を示すものなり。



上式は磷酸二石灰と稱するものにして、磷酸の一分子、水の二分子、及び石灰の二分子より成る、即ち水に溶解せざるも、枸橼酸アンモニア液及び炭酸を含める水に溶解するものにして、過磷酸肥料中有効成分を示す。

磷礦石に硫酸を注加するときは、(一)式なる磷酸三石灰は硫酸と化學的反應を生じ、(二)式なる磷酸一石灰となり、硫酸は石灰と化合して硫酸石灰を生成す。此の磷酸一石灰及び硫酸石灰の含量を總稱して過磷酸石灰と稱す。されど實地其の製造を行ふに際し、磷酸三石灰は屢、磷酸一石灰となるものにあらずして、其の成分は磷酸二石灰なるものを生ず。尙、此の磷酸二石灰の外、少量なる磷酸三石灰即ち硫酸の化合せざる部分を遺留せしむ。

以上は單に磷酸石灰に就いて其の化學的反應を述べしが、磷礦石は磷酸質成分の外に、碳酸石灰、酸化鐵、酸化礬土、炭酸マグネシア、弗化カルシウム等を含むものなれば、磷礦に對する適當なる硫酸の配合量を定めんとするには、原料の

完全分析を施行し、之を化學方程式により計算し、硫酸の配合量を豫定し、更に實地製出の状態に照合して其の適量を定むべきなり。其の配合量たるや、磷礦の性狀品質により一定し難きは勿論なりと雖、通常使用する硫酸の量は使用磷礦に對し等量若しくは其の前後なる場合多し。而して硫酸の強度は又其の使用する磷礦の性狀によりて一定せずと雖、通常、ポーター五十度乃至五十五度のものを以て適度とす。

磷礦に對する硫酸の適量を算出するには左の化學式に依るべし。



310 196 90 252 314 硫酸石灰

磷礦 硫酸 水 磷酸一石灰



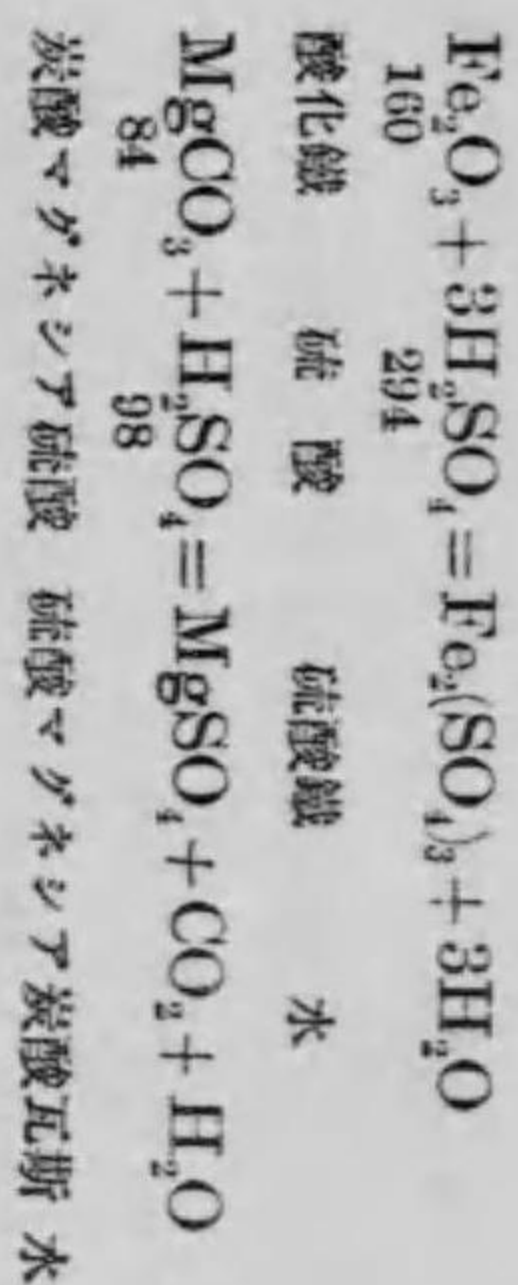
100 98 硫酸石灰 水 炭酸瓦斯



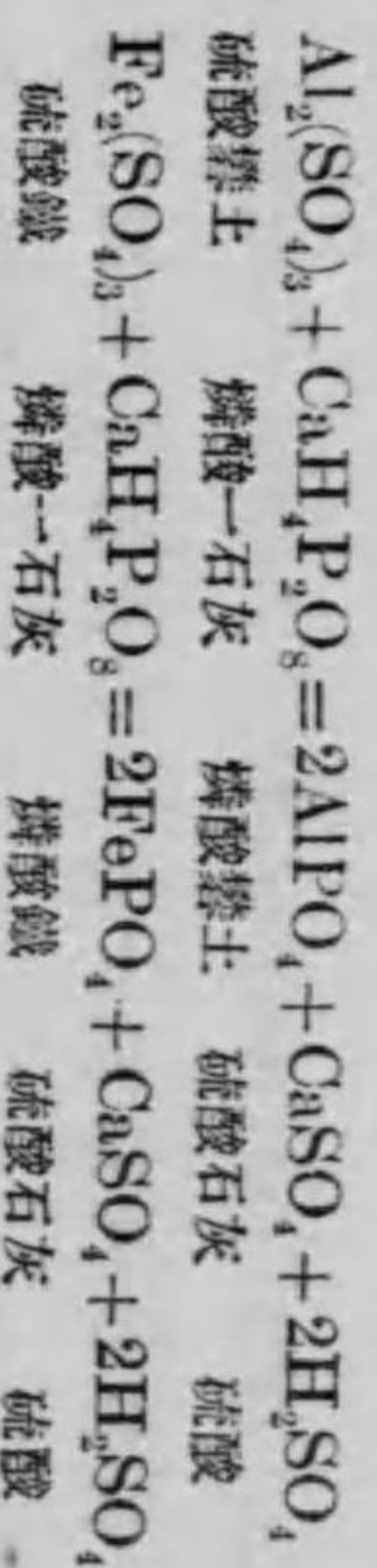
78 98 弗化石灰 硫酸 硫酸石灰 弗化水素



102 294 酸化アルミナ 硫酸 硫酸アルミナ 水



過磷酸石灰の貯藏中、鐵及び礬土の作用により還元せらるゝ、化學的反應は次の如し。



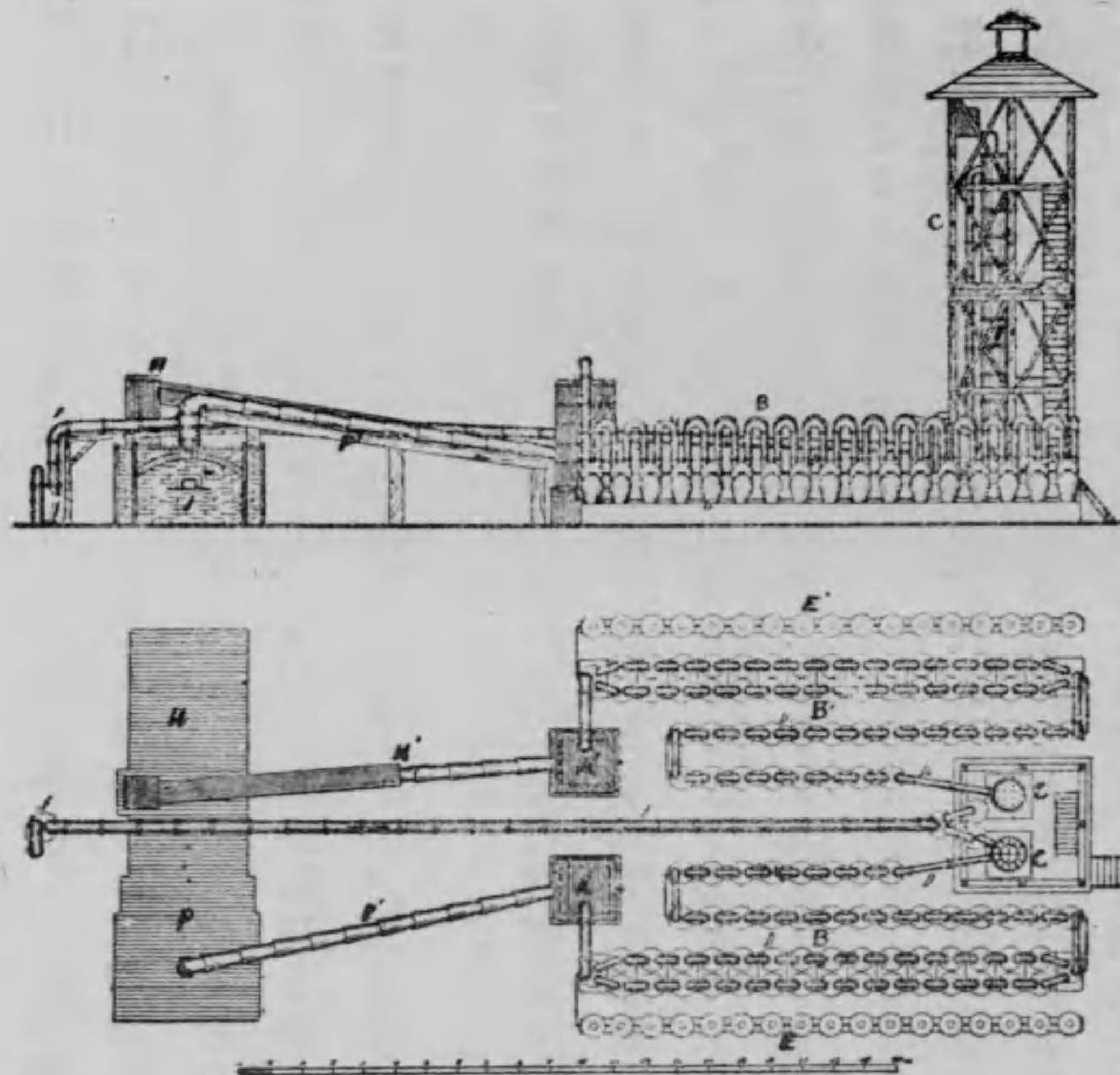
過磷酸製造用硫酸配合表

| 磷 酸 成 分 | 配 合 に 用 ぶ る 硫 酸 | | | |
|-----------|-----------------|---------|---------|---------|
| | 五 十 度 | 五 十 一 度 | 五 十 二 度 | 五 十 三 度 |
| 磷 酸 三 石 灰 | 1'011 | 9'63 | 9'65 | 9'60 |
| 炭 酸 石 灰 | 1'565 | 1'535 | 1'545 | 1'555 |
| 酸 化 礬 土 | 4'65 | 5'00 | 5'00 | 5'00 |

磷礦研細 磷礦石なるものは其の產出狀態種々ありて、全部塊狀又は粒狀なるあり、或は多量の粉末に混淆するものありと雖、硫酸と化合せしむるに當り、之を粉壺狀態となすこと製造上最も主要なる條件の一なり、蓋し其の粉末狀態にして粗なるときは、硫酸と化合するに際し、其の反應不十分なる爲め、精良なる製品を望むこと至難なればなり。而して磷礦の大塊なる場合には、通常、石割器械を使用して荒割をなすべし。

磷礦を粉壺機によりて研細せんとするに際し、荒研細機を用ひ、先づ準備的研細をなし、粒狀となしたる後、施行するを便なりとす。粉壺機として使用せらるるもの種々あり、即ちフリスピール、コックミル、グリフィンミル、セントミル、リングミル、ボールミル等にして、何れも使用せらるれど、ロール式研細機中、リングミルは最も新式のものとして最も賞用せらる。然りと雖、本機はロール式なるが爲

| 酸 化 鐵 | 二、九四〇 | 二、八七〇 | 二、八二〇 | 二、七六〇 |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| 炭 酸 マ グ ネ シ ア | 一、八六〇 | 一、八一五 | 一、七七五 | 一、七三六 |
| 非 化 石 灰 | 二、〇一〇 | 一、九六三 | 一、九二六 | 一、八八六 |



第七圖 磷機細研の圖

の作用の略ぼ完了せるを待つて之を肥料室内に移入す。

肥料室 肥料室なるものは肥料の化合完成室とも稱すべきものにして、攪拌器を出でし肥料は續々此の室に移入せらるゝにより、室内に於ける化合熱旺盛にして、百十度乃至百十五度に達す。而して製造後數時間を経過せば、室

め磷礦にして非常に硬度高き場合に於ては其の研細力薄弱なるを免れず。故に斯かる場合には寧ろロール式ならざるグリフィンミルを使用するを可とす。

此等の粉壺機に於ては磷礦を研細すると同時に、之を篩過して一定せる細微粉末となさざるべからず。其の篩の目は機によりて一様ならざるは勿論なりと雖、通常のロール式にありては一時平方に六百乃至九百のものをを用ふ。而して粉壺機によりて研細せる磷粉は、自動昇降器にて粉溜に送入り、製造用に供せらるゝものなり。

總て粉壺機なるものは硬度高き磷礦石を間斷なく研細するの必要あるが爲め、其の動力を要すること多く、普通二十馬力乃至三十馬力を要す。而して本機の主腦部は極めて磨滅し易きを以て、其のリング、タイヤ等は、大抵鑄鋼製のものを使用す。

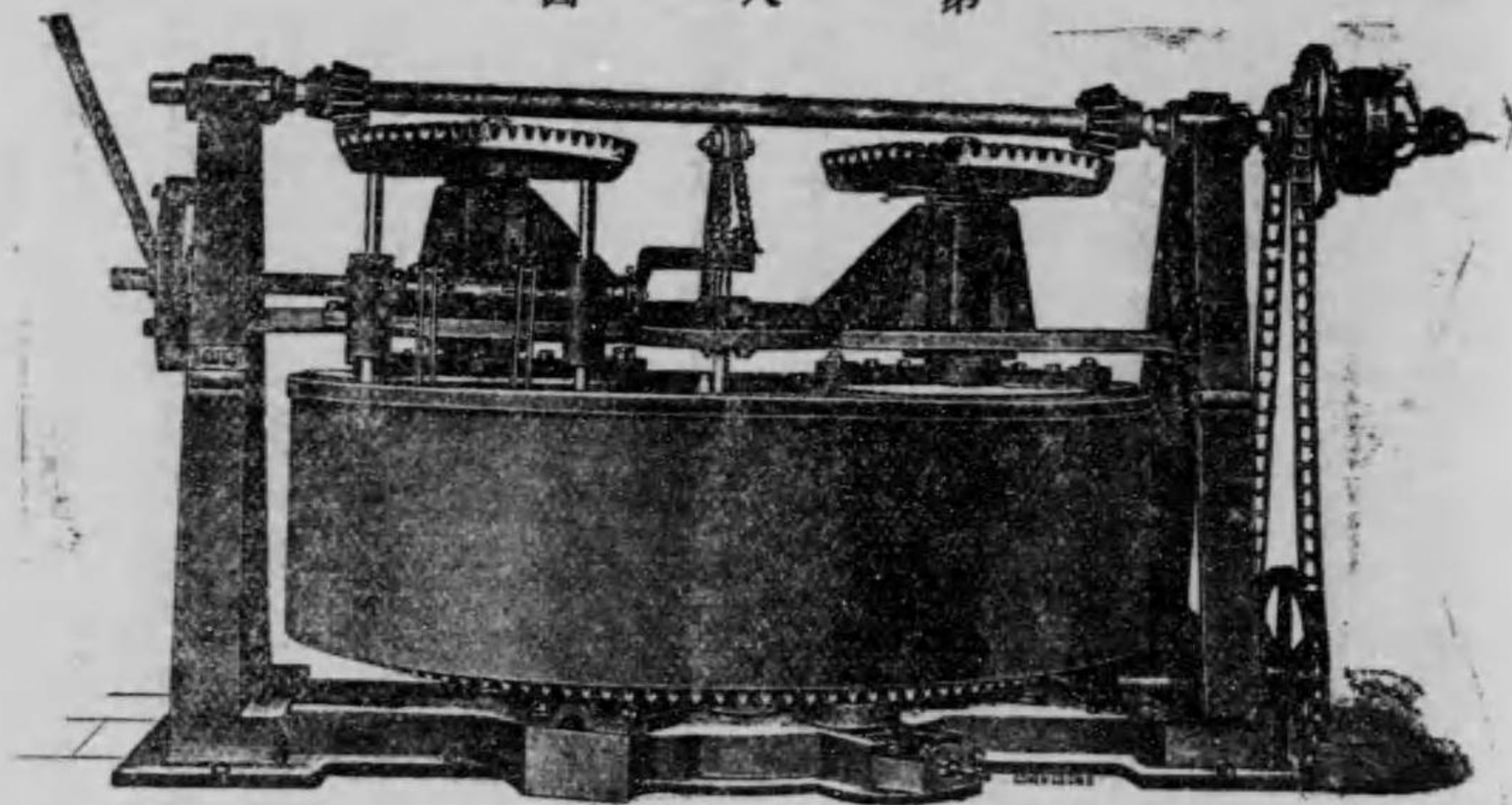
調合機 粉末溜に送らせる磷礦粉は豫め一定量の硫酸を充たせる鑄鐵製の攪拌鍋に移入しつゝ、數分時間攪拌するときは、磷礦粉は直に硫酸と相接觸して化學的反應を生じ、發熱し、炭酸又は弗化水素等の瓦斯を發散すべし。而して其

内に於ける肥料の含水量水分大概蒸發飛散して其の製品は已に二〇パーセント以内の水分を含有するものとなり、海綿狀の固形物となるに至るべく、之をシャベルにて打ち碎き、室外に搬出すべし。然るに之を搬出するに際し、夏期に於ては室内の温度百十度以上に上り、操作上頗る困難を感ずるものあるを以て、此等の不便を避けんが爲め、最近佛國に於てウェンク式室出自働装置なるもの發明せられ、特許を得たり。

該装置は電気モートルの力により、肥料細斷器を廻轉しつゝ、徐々に肥料室内に推進せしめて肥料を細斷するにあり、而して細斷せられたる肥料は直に運搬用ベルトにより室外に搬出せらるゝやう設計せしものなり。此の肥料室は在來のものと同様の構造を異にし、圓筒形にして直徑八尺、長さ二十尺にして、耐酸煉瓦により築造せらる。

肥料室は二箇又は四箇を以て一組とす。其の大きさ一様ならざれども、通常、十三尺乃至二十尺平方、其の高さは十二尺乃至十六尺にして、其の周圍は鐵緊コンクリート若しくは煉瓦壁を以て築造す。肥料化合の際、著しく發熱膨脹するを

圖 八 第



以て、其の室の構造は頗る堅牢なるを要す。即ち鐵筋コンクリートの壁にありては、其の厚さ一尺五寸、煉瓦にしては二枚以上の周壁を要す。
乾燥装置 本装置は肥料室より搬出したる過磷酸を、非常なる急速度を以て廻轉せる銳利なる數箇の刀により截斷しつゝ、其の際發生する風力によりて乾燥せしむるに在り。然るときは其の乾燥と同時に製品をして細粒状態らしめ、之を散布又は他の肥料と配合するに當り、極めて便利なるものとなるべし。此の機を名づけて肥料截斷器といふ。

除害装置 過磷酸製造の際、攪拌器又は肥料室より發生する瓦斯は主として炭酸瓦斯、弗化水素、及び弗化硅素なるを以て、之を其の儘空氣

中に放出するときは、人生の健康上に有害なるものなれば、之を煙突に導くに當り、必ず除害装置を通過せしめざるべからず。此の装置を略説せんに、連續せる數箇の木製塔を設け、塔上に霧吹器を設け、多量の水を送入するときは、瓦斯は水の爲めに洗滌せられ、終に液化して流出するに至る。又單獨に大なる除害塔を設け、上部に水の分配装置を設け、多量の水を雨下せしめ、十分に瓦斯を冷却せしめて除去する方法あり。何れの場合に於ても、塔を設立するときは、攪拌器又は肥料室より發生する瓦斯の通風を妨碍するものなれば、扇風機を使用して通風の完きを期さざるべからず。

重過燐酸肥料

重過燐酸肥料は燐酸肥料中最高の成分を含有するものにして、大概四五パーセント内外の有効燐酸を含有す。而して本製造の要旨は、市場に於て殆ど放棄せられたる低度の燐礦を利用し、硫酸を注加し、燐酸となし、之を溶解劑として燐礦を處理し、高度の燐酸肥料たらしむるに在り。

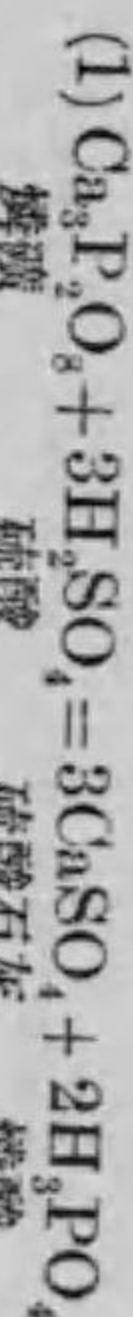
原料 燐酸製造に用ふる燐礦石は次の二項に適するを要す。

(一) 炭酸石灰の含量多大なるときは、硫酸の消費額大なるが爲め、其の含量成るべく少量なるを要す。

(二) 酸化鐵及び酸化礬土の含量多大なるときは、硫酸に溶解し難く、且製造の際、膠狀の物質を生じ、其の操作を妨碍するが爲め、其の含量少きを要す。

製造法 燐酸製造を開始せんとするときは、過燐酸肥料製造の際に於けると同じく豫め使用するべき燐礦の完全分析を施行し、其の燐礦に對する硫酸の配分量を算出使用するべし。

此の製造に於ける化學的反應は次の如し。



燐礦を使用するに當り、研細の必要あること又燐礦と硫酸とを調合するには攪拌器の設備を要すること、過燐酸製造の場合と略ぼ同一なりと雖、本製造にて使用する装置は總て木製又は鉛張のものとする。

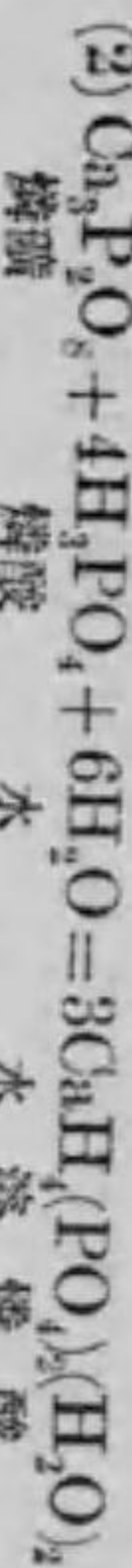
鉛室硫酸を稀釋してポルメー十四度となし、木製の攪拌器に流入せしめ、之に

對する適當量の磷礦粉を徐々に加ふること過磷酸製造の如し、同時に、蒸氣を攪拌器の周壁に通し、其の保温をなしつゝ、約五分間許攪拌し、其の反應の終了を認めたる後、攪拌器にある沈澱物及び溶液を鉛張の壓搾濾過器に移入す。然るときは磷酸は美麗なる葉色を帯びたる液體となり、沈澱物なる石膏と全く相分離して滲出すべし。此の時、搾り出せる液體はポーマー十二度の濃度を有するを以て、ポーマー一度に至るまで十分に其の沈澱物を洗滌すべし。されど濾過器より最後に濾出する溶液は稀薄に過ぐるにより之を煮詰めて使用するは經濟上不利なるが故に、ポーマー五度以下のものは水の代用として硫酸を稀薄せしむるに用ひ、而して五度以上の溶液は暫く揚酸器によりて煮詰室に移送し、磷酸の濃厚液を製出せしむ。

煮詰室にて使用する蒸發釜は種々ありと雖、最も廣く行はるゝは鉛板を鑄鐵板上に配列せしめ、或は耐火煉瓦を敷き、其の上に鉛板を敷設し、鉛鍋となして使用するなり。此の鍋は數箇相連續せるものにして、各鍋の間にナイフの設けあり、器内の液をして漸次下方に流出せしむ。

通常、此の裝置に使用する連續鍋は其の總面積百二十平方尺にして、火床の大きさは六・五平方尺なりとす。本蒸發鍋にして構造宜しきを得ば、二十四時間に八噸の磷酸を四十五度に煮詰むるを得べし。

煮詰鍋にて磷酸溶液を蒸發するに際し、器底に硫酸石灰の沈降を見ることを以て、其の時は之を除去して濾過器に移入すべし。而して其の溶液蒸發して益、濃厚となり、終にポーマー四十五度に達し、殆ど磷酸の四五パーセントを含有するに至れば、此の液を用ひ、過磷酸製造の際に於ける硫酸の如く、磷礦粉と相化合せしむるときは、次の如き化學的反應を生じ、水溶磷酸を生成すべし。



右の方程式に示すが如く、磷酸三石灰一分子に對し、四分子の磷酸を加ふるときは、磷酸は全部水溶磷酸となるべしと雖、實際は多少、枸溶磷酸を混生す。而して其の製品の狀態は普通過磷酸と大差なきものなり。

トーマス磷肥

トーマス燐肥は鋼鐵製造の際、成出する副産物にして、暗黒色の粉末なり。主として燐酸石灰、硅酸石灰、遊離マグネシア、酸化、及び酸化滿俺等を含有すれども、其の肥效主成分は燐酸四石灰 ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaO}$) なる鹽基性の燐酸石灰にして、百分中一四乃至一八パーセントの燐酸を含有す。此の燐酸四石灰は通常燐礦石の如く、水溶解の状態に變化せしむること至難なれども、之を粉壺するときは、炭酸及び有機酸類に溶解するに至るべし。されど其の粉壺の精粗は肥效に大影響あるものにして、通常〇・二五耗以上の粉末は肥效なきものとす。

製造法 此の製造法を説くに當り、少しく製造の由來を述べざるべからず。従來、獨逸に於ては銑鐵より鋼を製出するに際し、其の原料たる鐵礦に燐を含有せるを以て、其の製品たる鋼の品質をして脆弱ならしめ、製造上、困難を極めしが、一八七九年、トーマス氏及びギルクリスト氏鹽基法なるものを發明し、ベッセマー鋼に改良を加ひ、遂に其の障害を排除するに至れり。

従來の方法に依れば、熔礦爐内の周壁は主として硅砂より爲れる耐火質煉瓦を以て築造せられ、酸法として知られたりしが、此の改良鹽基法に據れば、熔礦爐

内面の周壁を石灰質を以て塗り、其の内に石灰を投加し、熔融せる鐵礦を注入し、扇風器により高壓の風を送るときは、其の不純物は酸化し、炭素は炭酸瓦斯となり、滿俺は酸化滿俺となるべし。而して鐵中に含有する燐は燐酸となり、石灰と化合して燐酸石灰となり、酸化鐵、硅酸アルミナ、石灰、マグネシア等と共に溶滓を作り、鋼鐵と分離す。之を採收し、冷却し、粉壺せるものをトーマス燐肥と稱す。

第五章 智利硝石

硝石の世人に知らるゝや久し、而して其の最古の知識は支那に在りて、其の歴史は既に西歴紀元の久しき以前に屬すと雖、確乎たる證據のあるなし。世界最初の火薬は硝石を使用したるものにして、随つて火薬の使用と共に硝石は次第に世人に知らるゝに至れり。

硝石に二種あり、其の火薬に使用せらるゝものは硝酸加里 (KNO_3) にして、他は硝酸曹達 ($NaNO_2$) なり、即ち前者は加里の化合物にして、後者は曹達の化合物なり。此の兩者の區別を鮮明になし得たるは比較的近世の事なりとす。此の兩者は共に硝酸鹽類にして、化學的の性質は互に相類似し、多量の酸素を其の成分に含有し、物質の燃焼を補助し得るものなれば、共に火薬としての用をなさしむるを得るも、硝酸曹達は潮解性即ち水分を吸収し易き性質を有するを以て、火薬の製造には不適當なるものなり。硝酸曹達は通俗に稱して智利硝石といふ、是れ此の鹽類が南米智利國に最も多量に産出する天然物なるを以てなり。

智利は南亞米利加之太平洋沿岸をなす細長き國にして、其の中に無雨の一帶ありて、南緯約四度より同じく約二十六度に互り、幅員五十里内外をなして延長せり。硝石は食鹽よりも尙水に溶解し易きものなれば、其の天然的産地としては必ず無雨の地帯たるべきこと其の成立上の條件として明白なる理由なりとす。而して以上の無雨地帯中に於て約百七八十里に延長して硝石を含有する礦區ありといふ。此等無雨の地帯は、僅に數年間にして一回の驟雨を見るが如きに過ぎず、平素は太平洋岸より來る濃霧の爲めに僅に濕氣を得て、多少の雜草を生存せしむる半沙漠の状態なり。是れ硝石に對しては大なる保護にして、若し偶、豪雨に會せんか、智利硝石の損害測り知るべからざるものあるべし。

智利硝石の初めて大洋を越えて歐洲の市場に顯れたるは第十九世紀の初めに在り、即ち今より約百年以前にして、當時、之を稱して「サリトル」(*Salitre*) と呼べり、是れ智利硝石に對する西班牙語にして、當時、南米諸國が尙一般に西國の文化の影響を蒙り居りたる一例なり。一八四〇年頃よりしてサリトルの名稱が漸次に消失し、智利硝石 (*Chili Saltpetre*) の名が專用せらるゝに至れり。

智利硝石を含有する土壤をカリチチ(Caliche)と稱す。地面下數尺といふが如き近距離に在り、其の厚さは數尺より十數尺に及ぶものありて、其の成分は其の生産地に於て差異あるも、少きも二五パーセントより五〇パーセントの硝酸曹達を含有するを以て普通とす。

硝石を含有する礦區と目せらるゝものは其の區域の甚だ廣大なること以上記述せし如くなるも、現今實際上専ら採掘せられ居るものは智利の北部にして、タラバカ縣及びアタカマ沙漠地等なり。此等の土地は智利が戦争により北隣たる祕露並びに東隣たるボリヰア國より奪取したる處にして、之が爲めに智利は大に其の國富を増加したり、即ち智利國の輸出額の約七割以上は此の硝石に依つて占められ、其の輸出税は智利政府の一大財源なりとす。

若し硝石にして産せざらんか、智利の北部は無雨の一沙漠にして、無人の境たるべし。然るに硝石の一度歐洲に輸入せられ、化學工業の原料として又特に農業に於ける肥料として其の効果を認識せらるゝや、漸次、其の需用を増加し、一百有餘年を経たる今日に於ては、當然無人の境たるべき北部智利國は、海水を蒸溜

して飲料水を製し、或は水道の源泉地を數十里の遠きに求め、穀類、野菜、其の他萬般の日常生活用品を數百又數千里の外に覓め、宛然、船中生活の狀をなすも、尙且、幾十萬の人民を住居せしめ、一千哩の鐵道を敷設せしめ、市邑港灣を整美し、文明の生活に於て不自由を感じしむること尠きを致すもの一に是れ硝石の恩恵たらざんばならず。化學工業と農業とに至大の必要ある硝酸曹達は全然智利の特産物にして、一百年間、何物も其の特殊の地位を侵害せんとしたるものなし。露領裏海の沿岸地、上部埃及、サウラ沙漠、北米カリフォルニア州等は何れも硝酸曹達の産地として數へらるゝも、未だ智利の此の國産に何等の影響を及ぼすことなし。

斯くの如き優越なる特權を有する智利硝石は如何にして成立せしや、又此の天産物の智利國土内に含藏せらるゝ其の量は幾何なるや、世界に於ける硝酸曹達の需用が年々増加しつゝあるものに對して、今後幾年間、智利の國土は其の供給を繼續し得るや、此等の問題は、一方には興味ある問題たると共に、又他方には窒素化合物に對する世界的經濟の關聯する必要なる問題なりとす。

北部智利の硝石産地は今日海拔三千尺内外の高臺地を爲せるも嘗て海底たりしものにして、漸次隆昂したるが如し。其の海底たりし時に多量の海藻類が集積し、其の隆起して陸地となりし時に於ても初めの間は高潮若しくは暴風は岸を超えて多大の海藻類を内地に送り、此等の堆積せられたる海藻類は腐敗して、かの人工的硝石培養に於けるが如き作用は自然に此處に行はれ、ナトリウム鹽類の存在に由つて硝酸曹達を生成したるが如し。智利硝石の生因に就いては古來幾多の學説ありと雖、以上の海藻説は最も能く諸方面の事實を解説し得るものなり。

智利硝石が今後幾年間世界の需要を供給することを得るやに就いては諸説紛々として一定する所なし。一八八八年に於て既に智利硝石は二十五年を以て發掘し盡さんとの有力量なる豫言ありしが、二十五年は既に一昨年を以て過去となれり、而も硝石の産出は依然として其の産額を繼續し且増進しつつあり。

一九〇〇年の獨逸政府の報告に據れば、尙六千五百萬噸の含貯ありとせり。智利政府の硝石事業の監督官の報告に據れば、一八九二年に於て一億四千萬噸

の藏蓄を有すと。爾來、一九〇七年の末に至るまでに、約二千萬噸が輸出せられ、餘る所は一億二千萬噸なるべきも、其の後、又幾多の硝石産地が同國に探檢せられ、其等を合せ計算するときは、更に一億二千萬噸の藏蓄を加へたるが如し。一九〇七年に於ける輸出は百六十六萬噸なり。假に毎年五萬噸づゝ其の輸出を増加すとせば、一九五五年には五百萬噸の輸出に達し、此等のものは一九七二年を以て盡くるに至るべし、即ち尙今日よりして五十七箇年後の事なりとす。若し輸出の増加率が以上の如くならずとせば、更に其の豫定の年限を延長することを得べし。種々の觀察を綜合して考ふるも、今日の景況を以て之を採掘するときは、百年以上の供給に堪へ得るとする者なし。思ふに、今後は粗悪なる原料も能く採掘精製せられ、其の産額は益々増加し、それより漸次衰亡の境に推移するならんか。

含硝石土壤をカリチュと稱すること既に述べたるが如し。其の主成分は硝酸曹達にして、他は食鹽、硫酸曹達、硫酸苦土、硫酸石灰並びに土壤にして、尙此の外に沃酸曹達及び沃化曹達の如き貴重なる沃化鹽を含有す。

カリチエの最も上等なるは、其の硝酸曹達の含有量は六〇パーセント以上のものなり。六〇パーセント位にては、鶯色を帯び居るも、七〇パーセントのものに至れば、其の色既に餘程白色に、更に九四乃至九五パーセントのものに至れば、最早之を精製するの必要なく、直に市上に提供することを得。然れども斯かる上等なるカリチエの量は、實に僅少にして、此等に對しては別に重を置くに足らざるなり。カリチエの品質は、隨處大差ありて、決して一様ならず、其の最も多く採掘せらるゝものは、平均二〇パーセント内外の硝酸曹達を含有す、而して貧弱なるは一五パーセント位のものなり。尙最近に於てそれ以下のものも採掘せらるゝに至りたりといふ。

カリチエを採掘するには、百米突乃至五十米突を隔て、諸處に鑽孔し、カリチエの存在及び其の厚さ並びに硝石の含有量等を檢定し、然る後、地上より垂直に掘下し、カリチエの層に達し、此處を囊狀に掘り、硝石發掘の爲めに特に製造したる火薬を通常百瓦乃至百五十瓦の多量を填充し、之を爆發せしむるなり。之に依り一回に約二十噸の岩層を破壊し得て、それより手掘にてカリチエを選択し採

取するなり。カリチエは適當なる大きさに破碎せられ、若し其の場所に於て石炭と給水との便を有するにありては、直に之が精製に従事するなり。智利硝石工業の初期に於ては、其の精製法は頗る簡單なるものにして、直徑約六七尺程ある鐵製鍋を以て、カリチエを水に溶解せしめ、石炭を以て之を煮沸せしめて、其の飽和溶液を作り、之を木器の結晶器に移すなり。第十九世紀の中葉頃より次第に大なる溶解器が使用せらるゝに至り、一回に數十噸を處理するものを生じたり。此等は何れも蒸氣管を以て之を熱して溶解せしむるに在り。其の飽和溶液を硝酸曹達と結晶せしめて之を採取したる母液は、尙約二〇パーセントの硝石を含有するを以て、更に此の母液を以て新しきカリチエを處理して數回反復す。最後の母液は最早使用に堪へずと雖、而も此の母液中には、沃度の化合物を含有するを以て、其の製法に使用せらるゝものなり。カリチエの母液が反復使用せらるゝときは、母液の漸次酸性を呈するに至るべし。巨大なる近世の溶解器は、鍛鐵にせらるゝを以て、鍛鐵は爲めに侵蝕せられ易く、其の酸性の度を注て製作意して曹達を加へて之を中和するの必要あり。是れ一方には、母液に多量の沃度化合

物含有するを以て、酸性の爲めに沃度の紛失を防止するの一助ともなるものなり。晶出したる智利硝石は之を乾燥せしめ、五十疋若しくは百疋の袋入となし、輸出するなり。

普通肥料に供せらるる智利硝石の品質は次の如し。

| | | | |
|------|------------|------|----------|
| 硝酸曹達 | 九五・〇パーセント | 硫酸曹達 | 〇・六パーセント |
| 食鹽 | 二・〇 | 不溶解物 | 〇・一 |
| 水分 | 二・三 | | |
| 計 | 100・〇パーセント | | |

純粹なる硝酸なれば、其の含有窒素量は一六・四七パーセントなり。以上の如き成分の智利硝石なれば、其の窒素含有量の二五・六五パーセントなり、故に普通の智利硝石は一五乃至一六パーセントの窒素を含有するものと見れば、大差なかるべし。

智利硝石の輸出は次の表に依つて之を見ることを得べし。智利硝石の輸出額は殆ど其の産額を表示するものなり、何となれば智利自國に於て消費するものは殆ど數ふるに足らざればなり。

| 年 代 | 輸 出 高 | 輸 入 高 | 年 代 | 輸 入 高 | 輸 出 高 |
|-----------------------------|------------|----------|----------|-------|------------|
| 一八九〇年 | 1,800,000噸 | | 一九〇八年 | | 2,007,000噸 |
| 一九〇〇年 | 1,800,000噸 | | 一九〇九年 | | 2,133,000噸 |
| 一九〇五年 | 1,250,000噸 | | 一九一〇年 | | 2,326,000噸 |
| 一九〇六年 | 1,278,000噸 | | 一九一一年 | | 2,426,000噸 |
| 一九〇七年 | 1,256,000噸 | | 一九一二年 | | 2,521,000噸 |
| 最近七箇年間に於ける輸入の増加は次の表にて示すが如し。 | | | | | |
| 年 代 | 輸 入 高 | 年 代 | 輸 入 高 | | |
| 一九〇五—一〇六年 | 六,000噸 | 一九〇九—一〇年 | 101,000噸 | | |
| 一九〇六—一〇七年 | 七,000噸 | 一九一〇—一一年 | 111,000噸 | | |
| 一九〇七—一〇八年 | 三六,000噸 | 一九一一—一二年 | 227,000噸 | | |
| 一九〇八—一〇九年 | 八五,000噸 | | | | |

即ち最近七箇年間に於ける平均輸出額の増加は約十二萬噸なり。又、智利硝石が歐洲に輸出を始めて、微々たりし一八三〇年より最近一九一二年に至る八十三箇年間に産出したる其の量は四千四百七十一萬九千噸なりと計算せらる。既に記述したる所のものと併せ考ふれば、智利硝石の過去、現在、及び未來は略ぼ洞察する事を得べし。此等智利硝石工業は智利國人の經營にあらずして、專

ら外國人なり。其の最も資本を投じ居るは英人にして、其の全資本の略ぼ四割に近しとす。之に次ぐは獨逸人にして、其の他歐洲諸國の之が工業に參加せるもの多し。獨り我が國人の此の重要な工業的原料の採掘に何等の關與する所なきは遺憾と謂はざるを得ず。唯近來に於て直接に智利硝石を我が國に輸入するの途纒に開けたるのみ、即ち東洋汽船會社の南米航路は横濱を發し、布哇及び墨國に寄港し、智利北部の硝石輸出港イキケに航し、以て硝石を積載するにあり。其の最近の輸入額並びに價格は次の如し。

| 年 代 | 數量 | 價 格 | 年 代 | 數量 | 價 格 |
|--------|----------------|----------|------|-------------|----------|
| 明治四十四年 | 四七〇、五〇六斤 | 三、八五、九〇円 | 大正二年 | 四一、四三三、七四三斤 | 三、九〇、九五円 |
| 大正元年 | 三、九二、六三二、九六、九九 | | 同 三年 | 四〇七、八、五二〇 | 三、六三、九八 |

之を噸數に換算するときは、僅に二萬乃至三萬噸の間にして、其の智利の輸出額に比すれば、僅に百分の一に過ぎず。

智利硝石の大部分は窒素肥料と使用せられ、其の一部分は硝酸、硝酸加里、鉛室硫酸等即ち化學工業に使用せらるゝものなり。本邦に於ては其の農業上の關係より、智利硝石の肥料としての效能は歐洲諸國に比して大に劣る所あるが爲

め、其の肥料として使用せらるゝものより、化學工業に使用せらるゝもの多しとす。

之を要するに、世界の窒素化合物の大部分は今日に於ても尙智利硝石に依つて供給せられつゝあり、随つて窒素化合物特に窒素肥料として其の價格の標準は、此の智利硝石に依つて左右せらるゝの狀況にありと謂ふも過言にあらざるなり。されば此の天然物にして盡くるの日あらんか、世界の農業は大なる打撃を受け、人類食料問題に容易ならざる不安を惹起すべし。是れ最近十數年に互り、空氣窒素固定問題が大なる熱心を以て攻究せられたる一大動機なりとす。

第六章 人造窒素肥料

植物生長の營養たるべき物質は夥多ありと雖、其の最も必要なるは窒素化合物、磷酸鹽類、及び加里鹽類の三種なりとす。其の他石灰、苦土、硅酸鹽類、及び鐵鹽等皆必要なりと雖、此等の成分は天然に土壤中に存在し、別に肥料として施すを要せざるものなり。其の最も必要なる前三者も猶、天然に土壤中に存在するは勿論なれども、其の植物に吸収せらるゝこと旺盛にして、肥料を以て之が缺を補ふことなくんば、土壤は此等の養分を失ひ、瘦地と變ずるに至る。是れ古來、厩肥或は糞尿を肥料として使用したる所以にして、此等の物は或比例に於て植物營養の三成分を含有するものなればなり。

窒素は空氣の成分にして、容積より之を計算するときは、二パーセントの酸素と七九パーセントの窒素より成立するが故に、地球上に於ける窒素の存在量は實に莫大なり、而も植物は窒素瓦斯を其の儘攝取して之を其の養分となす機能なきものなり。窒素が植物に吸収せらるゝには、必ず水に溶解し得る窒素化

合物となるを要す。然るに窒素なる原素は頗る不活なる物質にして、容易に他物と化合せず、又其の化合物は燃焼其の他の原因に依り分解せらるゝときは、窒素は多く瓦斯となりて飛散し、他の多くの元素の如く、異なりたる他の化合物に變ずることなし。故に地上に存する窒素化合物と空氣中に存する窒素瓦斯との間には、天然の循環は一見困難なる状態に在るものにして、かの炭素及び酸素の循環の如く顯著なるものにあらざるなり。後段説明するが如く、窒素も亦或程度に於て自然界を循環すと雖、植物の生長は到底此の循環に期待し得べきにあらざるを以て、茲に窒素肥料の必要を見るに至る。

硫酸アンモニア

硫酸アンモニアは人造窒素肥料中にて最も重要なるものなり。最近に於て空氣中の窒素を固定して窒素化合物の生産法を案出したりと雖、尙、人造窒素肥料の主要なるものは、石炭瓦斯及び骸炭を製造するに際して得らるゝ副産物たる硫酸アンモニアなりとす。

普通の石炭は平均して約一パーセントの窒素を含有す。斯かる石炭を使用して瓦斯を作り、又骸炭を製するに當り、一百貫の石炭より二百貫の窒素はアンモニアとして之を採取するを得べし、即ち僅に含有窒素の二〇パーセントがアンモニアとして保留せられ、残り八〇パーセントは他の窒素化合物となるも、大部分は利用せられざる窒素瓦斯となりて空中に飛散するなり。以上二百貫の窒素は硫酸アンモニアに變ずるときは、九百四十貫餘となるべし、故に石炭一百貫を乾溜すれば、約一貫の硫酸アンモニアを得ることとなる。今、世界に於ける硫酸アンモニアの産額を見るに次の如し。

| 年 | 産出高 | 年 | 産出高 |
|-------|-------|-------|--------|
| 一九〇三年 | 五七五〇〇 | 一九〇八年 | 八五〇〇〇 |
| 一九〇四年 | 六〇五〇〇 | 一九〇九年 | 九七五〇〇 |
| 一九〇五年 | 六四〇〇〇 | 一九一〇年 | 一一一〇〇〇 |
| 一九〇六年 | 七二二〇〇 | 一九一一年 | 一二〇〇〇〇 |
| 一九〇七年 | 八二五〇〇 | 一九一二年 | 一三二〇〇〇 |

即ち最近十年間に世界の産額は約三倍に達し、其の價格に於て約二億圓に相當せんとす、副産物の價値又大なりと謂ふべし。

尙最近二箇年間に於ける産額を國別にすれば次の如し。

| 國 | 一九一一年 | 一九一二年 |
|--------------|--------|--------|
| 獨逸 | 四八〇〇〇 | 五二〇〇〇 |
| 英國 | 三六〇〇〇 | 三九〇〇〇 |
| 合衆國 | 一一五〇〇 | 一二〇〇〇 |
| 佛國 | 六〇〇〇〇 | 六二〇〇〇 |
| 白國 | 五〇〇〇〇 | 五〇〇〇〇 |
| 伊國 | — | 一五〇〇〇 |
| 奧、露、西、丁、和の諸國 | 一六〇〇〇 | 一七〇〇〇 |
| 計 | 二二〇〇〇〇 | 二三〇〇〇〇 |

硫酸アンモニアの生産は英國を以て最とせしが、獨逸が非常なる勢を以て奮進し、近年に於ては全く英國を凌駕するに至れり。されど我が國への硫酸アンモニアの輸入は尙全く英國の獨專に屬す、即ち一九一二年には八六六五九噸、一九一三年には一一四六八四噸を算せり。此の價格、前者は一千二百萬圓、後者は一千五百六十五萬圓にして、輸入額の殆ど全部は英國よりするものなり。

我が國又全く硫酸アンモニアを産せざるにあらず、詳細なる統計なきも、明治四十四年には五千七百噸餘を産出したり。其の後、多少の増加ありしこと疑な

きも猶未だ幼稚にして、僅に我が國需要額の約十分の一を供給し得るに過ぎず。獨逸に於ける硫酸アンモニアの大部分即ち八五パーセントは骸炭製造より來る副産物にして、爾餘の一五パーセントは石炭瓦斯の製造を主とし、同様に石炭を使用したる副産物なりとす。之に反して、英國は其の大部分は石炭瓦斯製造の副産物なり。之を世界産額より見るときは、二五パーセント乃至三〇パーセントは石炭瓦斯より、殘餘の七〇パーセント乃至七五パーセントは骸炭製造其の他より來るものにして、骸炭製造は硫酸アンモニアに最も重大なる關係を有するものなり。佛國にありては糞尿を處理してこれより硫酸アンモニアを製し、其の製産額一萬數千噸に上るものあり。人間の體外に排泄する窒素化合物は頗る多量なるものにして、十萬の人口は一箇年に約六千噸のアンモニアを産するを得べし。然れども糞尿より此等のアンモニアを回収して硫酸アンモニアを製造するは其の生産費廉價ならずとして行はれず。歐洲諸國に於ては僅に上述の如く佛國に行はるゝのみにて、他は何れも適當なる方法により、若しくは廣大なる設備を施し、直接土地に吸収せしめて肥料となすものなり。本邦

に於ても近年之が製造を開始したりと雖、其の成績未だ十分に明白ならず、蓋し本邦は古來最も巧に糞尿を肥料として利用し來りたるものにして、現今に於ても更に之を忌避するの狀なし。故に糞尿として既に相當の價格を有するものなれば、これより更に硫酸アンモニアを製して大なる利益を興起することの困難なるべきを思はざるを得ず。

智利硝石の一箇年産額は現今に於て大約二百五十萬噸なり、之を窒素として計算するときは、三十七八萬噸に達すべし。硫酸アンモニアより供給せらるゝ窒素の量は二十六七萬噸にして、合計六十三萬乃至六十五萬噸なるが、其の大部分は窒素肥料として使用せらるゝものなり。後段述ぶるが如く、他の方法に依り、又窒素化合物の供給ありと雖、未だ著しく市場を影響するに足らず。

今、世界に於ける石炭の消費額は一箇年大約十二億噸と計算せらる、假に一パーセントの窒素を含有するものとせば、此の量は千二百萬噸の窒素に相當し、其の二〇パーセントはアンモニアに變ぜしむることを得とすれば、二百四十萬噸の窒素に相當するものなり、然るに事實は僅に其の十分の一即ち二十六七萬噸

なりとす。

本邦に於ける石炭の消費は一箇年約一千萬噸なり。若し假に一パーセントの窒素含有とせば、十萬噸の窒素に相當し、之が二〇パーセントを採收し得ば、二萬噸之を硫酸アンモニアに變ずれば約十萬噸にして、本邦使用する量に相當す。即ち本邦に於ても尙石炭中の窒素の利用は僅に其の十分の一に過ぎざるなり。然らば世界に於ける此の方面の化學工業は尙幼稚にして、研究の餘地甚だ廣大なりと謂はざるべからず。

若し石炭中の窒素が理想的に利用せられんには、窒素化合物の産額は實に莫大なるものにして、智利硝石産出の消長或は空氣窒素の固定法等總ての窒素問題は容易に解決せらるべし、何となれば石炭より硫酸アンモニアの製造は其の生産費最も僅少なればなり。されど單に燃料として石炭を空氣中にて燃焼すれば總ての含有窒素は分解遊離して飛散し去るべし。故にアンモニアとして之を固定せんには、空氣の出入なく、之を蒸溜するを要す、所謂乾溜法を行はざるべからず。石炭の乾溜に依つて或は石炭瓦斯或は骸炭を製するも、此等の産額

とアンモニアの産額に大なる差異あり、又其の需用及び價格に於ても大なる隔絶あるを以て、單にアンモニアを得んが爲めに特に石炭乾溜事業を企圖すること能はざるなり。是れ石炭中の有含窒素の利用は大に有利なるが如きも、窒素化合物或は肥料の前途頗る洋々たるものあるに對し、其の生産額に制限を置かるゝは副産物の性質として餘儀なき所にして、大なる期待を缺く所以なりとす。然れども現今に於て作業しつゝある瓦斯及び骸炭製造所は何れもアンモニア採收に従事せんか、或は現今其の回收をなしつゝある製造所に於て其の採收の能率を高めんか、孰れにしても大なる影響を硫酸アンモニア産額に及ぼすを得べく、是れ此の方面に尙大なる努力を剩す所以なり。近來に於て亞炭と稱する普通の石炭より一層其の品質に於て劣等なる石炭を低溫度に於て乾溜し、其の含有する窒素の七〇乃至八〇パーセントをアンモニアとして採收するの法が實行せらるゝに至りたり。されば此の方法は、一方に於ては低廉なる石炭を用ひ、瓦斯を製造すると同時に、副産物たるアンモニアに又重を置く所のものなり。是れ即ちフランク及びカロの方法なりとす。獨逸に於ては此の方法に

就き大なる興味を以て之が十分なる成功を奨励せり。獨逸の西北一帯の地は所謂ハイデー野草の繁茂に委したる不毛の地にして、唯一の産物はハイデー野草の枯死堆積して生じたるトルフと名稱する燃料あるのみ。トルフは地上表面近き處より採掘せられ、一定の形となし、其の乾燥せられたるものは燃料として使用せらるゝものなり。フランク、カロの方法を以てトルフを處理すれば、一方には低廉なる動力瓦斯を得、他方には其の多量に含有せらるゝ窒素の七〇乃至八〇パーセントをアンモニアとして採收し得らる。是れ北獨逸廣大なるハイデー不毛の地を開墾し得る一方案にして、獨逸人の盛興を置く所以なりとす。一八九一年、和蘭國境に程遠からぬオスナブルクの近郊に於て此の方法を實行する一大工場が設立せられたり。

我が國に於ても東京附近なる鐵道院の矢口發電所は此の種の計畫を以て副産物として硫酸アンモニアを採收するの工場なるが、尙最近の計畫にして、其の績十分に分明ならず。

フランク、カロの方法は石炭中の含有窒素を利用するに於て一段の進歩をな

したるものにして、漸次此の方法並びに類似の計畫が實行せらるゝに至るべきは明らかなる趨勢なるが、現今に於てはフランク、カロの方法は適當なる大規模にては成功するも、小規模に於ては成立し難き不利なるは其の缺點とする所なり。

硫酸アンモニアの世界産額の年々増加する状態は既述の如し。我が國に於ける最近十年間の輸入は次の如し。

| 年 | 噸 | 價 | 年 | 噸 | 價 |
|--------|---------|-----------|--------|----------|------------|
| 明治三十八年 | 三、五、〇〇〇 | 三、五、六、〇〇 | 同 四十三年 | 六、八、〇〇〇 | 九、〇、〇〇〇 |
| 同 三十九年 | 三、五、〇〇〇 | 三、五、七、〇〇〇 | 同 四十四年 | 七、三、〇〇〇 | 一〇、八、〇〇〇 |
| 同 四十年 | 三、一、〇〇〇 | 八、三、七、〇〇〇 | 大正 一年 | 八、三、六〇〇 | 一三、一、五、〇〇〇 |
| 同 四十一年 | 六、五、〇〇〇 | 八、七、七、〇〇〇 | 同 二年 | 一〇、一、〇〇〇 | 一五、二、二、〇〇〇 |
| 同 四十二年 | 四、五、〇〇〇 | 五、九、三、〇〇〇 | 同 三年 | 一〇、五、〇〇〇 | 一五、一、五、〇〇〇 |

即ち最近十年間に於て約四倍の増加にして、如何に我が國に於ける硫酸アンモニアの需用の大なるかを知るべし。

硫酸アンモニアは食鹽の如き白色の結晶末なり、製造の如何に依り多少の色を帯ぶるを普通とす。されど其の純度に於て大差あるものにあらず。純粹な

る製品は二五パーセントのアンモニアを含有するものなり。されど斯くの如きものは市上に見ることなし、市上の製品は二五パーセント以上のアンモニアを含有し、水分は二五パーセント、遊離酸は〇・五パーセント以下ならば、優良なるものと謂ふを得べし。

空氣窒素の利用に関する化學工業

總論 世界人類の増加に伴ひて起るべき必然の問題は即ち食料問題なりとす。食料は其の植物質なると動物質なるとを問はず、直接間接に土地の生産に其の根源を仰がざるべからざるなり。世界に於ける未開墾地は尙數多ありと雖、人類は適當に散在して住居し、之を耕耘するものにあらず。故に廣漠たる原野は世界の各處に未墾の地として放擲せられながら、他には人口稠密其の度に過ぎ、各自の生活に困難を生ずるものあるに至れり。之が救済の途は同一地面より其の收穫の増加を計るより急なるはなく、而して收穫の増加は又肥料の増施より外なきなり。世界人類の増加の趨勢に鑑み、將來に於ける食料問題を杞

憂し、之が救助の策として空中窒素の利用を大に講ぜざるべからざることを警告したるは既に第十九世紀の終末の頃にして、英國の學者に依つて唱道せられたる所なりとす。

近年に於ける化學工業中窒素問題の如く熱心に化學者に依つて研究せられ、又同時に、企業家に依つて注目せられたるものなし。窒素化合物の用途は農業に於ける肥料、爆發物の製造を初め幾多の化學工業に存すと雖、畢竟するに、窒素化合物は肥料として其の效驗の顯著なること次第に證明せられたる結果ならずんばあらず。

智利硝石は其の地中の存在は無盡藏にあらず、早晚其の盡くる時あるべきは何人も異論なし。其の採掘して年々輸出する量の増加の有様は既に述べたる所なり。尙此の輸出増加は世界に於ける窒素化合物の需要に隨伴するに足らず、爲めに他方には石炭乾溜の副産物として得らるゝ硫酸アンモニア産出を激増せしめたり。窒素化合物需要の急なる、尙此の兩者の供給に満足すること能はず、所謂造物者の無盡藏と稱せらるゝ空中窒素の其の用給を仰がんとす、是れ

所謂空氣窒素固定問題と稱するものなり。

窒素は遊離の状態に於て空氣中に存在し、其の容積よりすれば七八・四パーセントを占め、其の重量よりすれば七六・パーセントより成る。されば空氣の主成分が窒素なることは明白なる事實なるも、其の天然界に於ける空氣の化学的活動は他の一主成分たる酸素に依つて専ら行はれ、隨つて窒素は單に酸素の稀薄劑として考へられたるに過ぎざりしなり。酸素は物質の燃焼を初め、動物の呼吸、其の他殆ど總ての空氣中に於ける化學變化に其關與する所なるも、窒素は其の性質頗る不活潑にして、容易に他物と化合することなし、故に其の空氣中に多量に存在するも、單に酸素の活動を緩和するまでにして、之が利用は絶えて學者の思考せざりし所なりしなり。窒素は瓦斯として其の儘何等利用の途なし、唯化合物としてのみ種々の用途あるのみ。植物の營養としても亦然り。されど或種の植物は能く窒素瓦斯を其の儘同化し得るものあり、即ち豈科植物の如きもの是なり。豈科植物には其の根部に突起物あり、所謂根瘤と稱せらる。根瘤の發見は既に二百數十年前の事蹟なるが、之が作用を説明し得たるは比較的近

世にして、根瘤は窒素固定菌の存在する處にして、此の窒素固定菌なる一種の微菌の作用により空氣中の窒素は吸收せられ、主として其の窒素は蛋白質に變化するものなり。蛋白質は又一種の複雑なる窒素化合物なりとす。斯くの如き豈科植物の代表的なるものは苜蓿類、豌豆、蠶豆類即ち是なり。我が國に於て古より農家が豈科植物を耕作し、生熟の後、之を其の儘肥料に供したるは畢竟空氣窒素を利用したるものにして、他より窒素化合物を供給せずして、土地をして窒素肥料を自給せしめたるに外ならず。窒素化合物を燃焼すれば、其の含有窒素の大部分は窒素瓦斯として空中に飛散すべし、而して窒素瓦斯は其の性甚だ不活にして、他物と化合することなければ、一旦空氣中に飛散したる窒素は再び化合物に變化するの機なかるべしとは、往昔一般の想像したる所、隨つて森林の火災若しくは火葬の如きものを以て、窒素化合物の經濟より見て重要なることとせり。然るに豈科植物に於ける根瘤の研究は窒素固定菌の發見となり、窒素も亦爾餘の酸素若しくは炭素の如く地上に固着せられ、空中に飛散し、此の兩界を循環しつゝあるものなることを確認せられたり。尙此の窒素の天然に於ける

循環は、獨り窒素固定菌に由るのみならず、空中の電氣太陽の光線、液面の蒸發等は又空中窒素の化合物を促す所のものにして、之が爲めに窒素の化合物は微量ながら常に空氣中に存在し、雨水に隨伴して地上に降り、循環の一徑路をなすものなり。斯くして窒素は又他の元素の如く天然を循環すと雖、自然に之を放置せんか、植物が到底其の營養に必要な窒素肥料を得る能はざるは明白なる事實なり。是れ窒素肥料の必要なる所以にして、世界人口の増殖、農業の進歩は智利硝石、石炭を利用する硫酸アンモニアの前途に杞憂を抱き、空氣中の窒素を變じて化合物となさんとする企圖、即ち所謂空氣窒素固定法の研究及び其の工業を喚起せしめし所以なり。

空氣中に於ける窒素の存在する割合は既に記述したる所なるが其の總量を計算するときは實に莫大なるものにして、大約四、〇〇〇、〇〇〇、〇〇〇、〇〇〇噸と算せらる。故に地球の表面一平方哩の上に堆積する窒素の量は二千萬噸にして、今日世界が産出する總ての窒素化合物の窒素量より多きこと實に約三十倍なり。故に空氣窒素は事實上無盡藏なりと謂ふべきものにして、學者

の研究並びに企業家の之が固定事業に向ふものは窒素問題の根本的解決に歸趣しつゝあるものと見ざるべからず、是れ此の事業の最も興味ある所以なり。

此の重要な窒素固定事業に就き研究せられたる方面は一ならずと雖、之を化學的に攻究するときは、次の三類に歸すべし。

一 空氣窒素と硝酸、亞硝酸、及び其の鹽類に變化せしむること、即ち空氣は専ら酸素と窒素との混和物なるを以て、之を燃焼せしめて化合せしむる所謂空氣燃焼法。

二 空氣窒素をアンモニア及びアンモニア鹽類に變化せしむること、即ち空氣窒素を酸素より分離せしめ、之に水素瓦斯を加へ、一種の觸媒に由り、此の兩瓦斯を化合せしめてアンモニアを製する所謂アンモニア化合成法。

註 觸媒とは物質の化合又は分解に當り、其の反應を加速せしむる爲めに其の存在を必要とする物質にして、恰も機械の運轉に於て其の摩擦を減じ、運轉を促進せしむるに必要な機械油の如きものをいふ。

三 窒素と化合し得る或種類の化合物を取り、之を空氣窒素に接して茲に新

なる化合物を製す、而して其の化合物は容易に其の含有窒素をアンモニアとして放出せしめ得る方法。

第一の代表たるビルケランド及びアイデー兩氏の所謂空氣硝酸法と稱せられ、其の重要な工業的製品は硝酸石灰にして、世に諸威硝石として既に市場に現るゝものなり。第二はハーバーの合成アンモニアにして、最近に於て其の製品を硫酸アンモニアとして市上に提供せられたるものなり。第三の代表者は既に久しく世人の注意を喚起したるフランク及びカロ兩氏の所謂石灰窒素法と稱せらるゝものにして、其の製品は石灰窒素として或は之を水にて處理してアンモニアとなし、硫酸に吸収せしめて硫酸アンモニアとして市中に販賣せらるゝものなり。以上の三者は化學的方面より見たる三種の方法を代表するものなり、最近十數年間に於ける此の方面の研究並びに其の各國に於ける專賣特許法の數の如き、實に莫大なるものにして、容易に枚舉すること能はず。

一 空氣硝酸法 空氣硝酸法は最近の化學工業に屬するものゝ如しと雖、其の根本の化學的攻究は夙に一七八五年、英國の化學者カヴェンディッシュの實驗に胚

胎せり。カヴェンディッシュは酸素と窒素との混合氣中に電弧を通じ、水或は苛性加里の存在に於て此の兩瓦斯を化合せしめ、硝酸或は硝石を得たるに始まれり。爾來、百三十年を経て漸く近年に於て之が工業的經營の實施せらるゝに至りたるも、尙問題は十分なる解決を見るを得ず。

酸素と窒素との混合瓦斯は、容易に他の熱源に依つては化合すること能はず、電弧の如き高温度に於ては化合して酸化窒素と稱する瓦斯を生ず、其の化學的變化は次の方程式にて示さるべし。



矢の方向は化學反應の進行する方向を示す、故に窒素と酸素と化合して酸化窒素を生じ得べく、酸化窒素は又分解して酸素と窒素になることを示すものなり。今假に酸化窒素の成生するものを正反應となし、其の分解するものを逆反應とせば、一定の温度に於ては正反應の進行と逆反應の進行とは相平均して此處に所謂平衡状態に達し得べし。此の時若し温度の變化を生ぜば、平衡状態が破られ、正逆孰れかの方向に反應が轉移し、新なる温度に於て再び平衡状態を維持す

べし。如何なる温度に於ける平衡状態が最も多量の酸化窒素を成生し居るや、又如何なる温度に於て最も速に平衡状態に達し得るや、即ち化學反應の速度は如何なる温度に於て最大なるや、此等は空氣硝酸法の研究に於て其の工業として成立し得るや否やを決する重大なる根本問題なり。

化學反應の性質に依り、平衡状態に達する條件は一定せず、酸化窒素の成生の場合に於ては、温度の高低に由り、非常に大なる遅速の差あり、例へば、温度千度以内には、八十年度の長き歳月を要して進行し、始めて平衡状態に達し得る反應は、温度二千度以内には、數秒間に於て完了せらるべし。又逆反應の場合には、即ち酸化窒素の分解するには、其の反應の速度は成生に比して一層迅速なり。故に酸素と窒素との混合瓦斯を燃焼せしめて酸化窒素を得る爲めには、成るべく高温度に於て其の反應を行はしめ、其の成生せられたる酸化窒素の分解を防ぐ爲めには、成るべく速に之を低温度に冷却せしめ、同時に其の反應の範圍内を脱却せしめて之を他に誘引せしむるに在り。ピルケランド及アイデーの電氣爐は此の目的を以て作られたるものなり、即ち銅管にて作られたる電極の間に

電弧を作らしむるに在り、其の銅管中には冷水を循環せしめて之を冷却せしむ。此の銅管電極は強き磁石の傍に在るを以て、其の生ずる電弧は磁場の作用を受けて屈曲し、直流電氣を用よるときは、其の屈曲せられたる電弧は半圓の形をなし、交流を使用するときは、扁平なる圓形をなす。即ち電弧をして成るべく其の面積を擴大ならしめたるものにして、其の目的は成るべく多量の空氣との接觸面を大ならしめんが爲めなり。此の扁平なる盤形電弧は直徑約六尺にして、空氣は一定の速度を以て送られて此の電弧室即ち電爐に入り、攝氏三千二百度内外の温度を有する電弧の爲めに前記の化學反應起り、窒素と酸素との或部分は化合して酸化窒素を生ず。生じたる酸化窒素は高温度に於ては速に分解せらるゝを以て、成るべく速に冷却せしめざるべからず。之が爲め送入する空氣は比較的少量ならしめ、其の一部分は能く電弧に觸れて酸化窒素を成生するも、他の大部分は電弧に觸るゝこと能はず、其の儘通過して單に混合瓦斯の温度を冷却するの用をなさしむるのみ。之が爲め電爐を出でたる空氣即ち混合瓦斯の温度は冷却せられて八百度乃至千度に低下せらる。而して混合瓦斯は僅に一

乃至一五パーセントの酸化窒素を含有す。電爐は鋼鐵にて作り、其の内部は耐火煉瓦にて壁を作り、其の温度は三千度以上の高温なるを以て、電爐の損害は多大なるが如きも比較的損害尠し、是れ其の壁は侵入する空氣を以て能く冷却せらるゝが爲めなり。其の電爐は電壓五千ヴォルト、三千乃至四千キロヴォルトを以て作業せられ、其の送入せらるゝ空氣は一分間に二十五立方米突内外の多量なりとす。電爐を出でたる混合瓦斯は、鐵管、アルミニウム管等種々なる通路を経て次第に冷却せられて五十度以下になりて始めて酸化室に侵入す。酸化窒素は無色の氣體なるも、酸素に接すれば、直に化合して二酸化窒素となる、其の化學反應は次の如し。



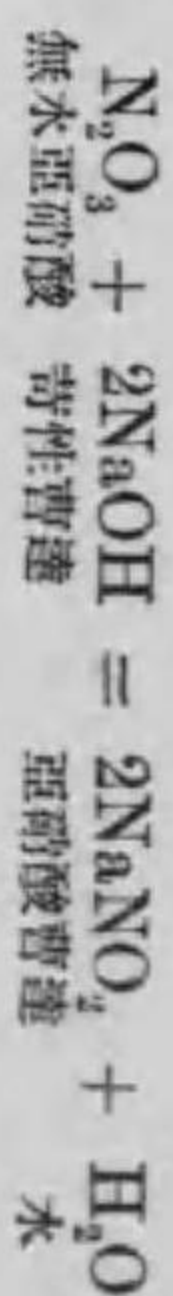
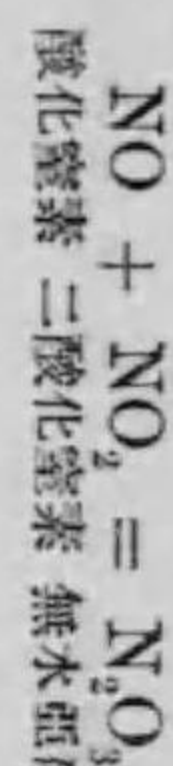
二酸化窒素は濃厚なる赤褐色を帯びたる氣體なり。酸化室に來らざるに既に多量の酸化窒素は酸化せらるゝも、尙此室に入り、暫時停留する爲めに完全に酸化せられて悉く二酸化窒素に變ずるなり。次に、酸化室より混合瓦斯は導かれて吸収塔に至り、其の下部より侵入して上昇す。此の塔は其の内部に石英の

破片を填充し、其の上部より吸収液を滴下せしむ。然る時は二酸化窒素は其の上昇するに當り、次第に此の液に吸収せらる。吸収液が水なるときは、空氣の作用と共に二酸化窒素は硝酸に變ず。吸収塔は數箇が相聯絡して使用らせる。之に依つて四〇乃至五〇パーセントを含有する硝酸を得べし、其の硝酸を生ずる反應は次の如し。



即ち二酸化窒素は完全に吸収せられて全く硝酸に變ずることなく、常に或量の酸化窒素を残し、之が空氣の酸素に由り二酸化窒素に變ずるなり。混合瓦斯中に最初含有せられたる酸化窒素の約七八〇パーセントが硝酸に變化せらるゝときは、其の殘部は餘り稀薄にして、隨つて水に依つて吸収せしむる能はざるに至るべし。炭酸曹達又は苛性曹達の如きアルカリ溶液は水に比すれば、非常に酸化窒素類を吸収し得るを以て、此等のものが使用せられて最後に瓦斯はアルカリ吸収塔に侵入するなり。アルカリ吸収塔に入る混合瓦斯が十分に酸化せられざるときは、酸化窒素と二酸化窒素との混合瓦斯なるを以て、吸収せられて

亞硝酸曹達の溶液を得べし、即ち



之が溶液を蒸發すれば、亞硝酸曹達の結晶を得べし。アルカリ吸收塔を出づる瓦斯は殆ど其の含有する酸化窒素を奪はれたるも、尙、最初含有量の約二パーセントを残留し、こはアルカリにても吸收せしめ難きを以て、空中に飛散せらるゝなり。

最初に得たる四〇乃至五〇パーセントの硝酸は石灰石に作用せしめて之を中和す。



其の溶液を蒸發するときは、硝酸石灰は固體として残るべし。此の固體は別名を空氣硝石若しくは諾威硝石と稱せられ、約八〇パーセント硝酸石灰即ち約一三パーセントの窒素を含有し、専ら智利硝石の代用品として使用せらるゝものなり。之を智利硝石に比すれば、其の窒素の含有量は約二パーセント以上少きことも、亦空氣硝石の缺點とする所なるが、尙其の一大缺點は空氣硝石の潮解性

なるに在り、即ち空中より濕氣を吸收するに在り。之が改善法は種々に加へられたるも、未だ完全なるものなし。

硝酸はアンモニア水を以て中和し、硝酸アンモニアをも製造す。近來伊太利に於て行はるゝ空氣硝酸法にて得らるゝ硝酸は、一種の蒸溜装置を使用して濃厚なる硝酸を製造硝酸として市中に販賣せらるゝを云ふ。

ビルケランド及びアイデー電爐に於ては、電力一キロワット時に付き窒素約十二瓦半乃至十五瓦を固定し得、即ち一箇年に硝酸として約五百瓦乃至六百瓦を製造し得といふ。

ビルケランド及びアイデーが今を距ること十二三年、即ち一九〇三年に初めて其の試験的電爐を諾威に設立して以來、急速に此の工業の企圖が同國に發展し、現今に於ては其の使用馬力及び其の計畫中のものを合せて約六十萬馬力を算するに至れり。之に要する資本は又七八千萬圓の莫大なる額に達せしならんも、未だ其の利益の幾何なるかを精細にすること能はず。されど其の株券の多くは其の額面以上の價格を維持しつゝあるを見れば、相當の成績を擧げつゝ

ありと謂はざるべからず。其の計畫が全く成就するに於ては、毎年三十萬噸以上の諾威硝石が市中に現るゝに至るべし。何故に空氣硝石は其の企業獨り諾威にのみ發展し、他の諸國に見るを得ざるやといふに、全く其の電力の價値に由るものとす。空氣硝法に於ては既に記述せるが如く、其の一キロウツト時の電力が固定し得る窒素の量は、僅に一二パーセント乃至一五パーセントにして、他の窒素固定法に於ては同一の電力に依り尙多量の窒素を固定し得るを以て、勢ひ此の空氣硝法に於ては非常に廉價なる電力を使用せざるべからず。一年一馬力の電力が十圓以上なるときは、空氣硝法は其の經營が困難なりと稱せらるゝより見れば、諾威及び瑞典の如き廉價なる水力電氣の外、米國ナイヤガラニヤガラの電力も亦此の空氣硝法の企業には決して容易ならざるべし。

ビルケランド及びアイデーの後、數多の學者が空氣硝法の研究に従事したり、其の著明なる成功者としては、シェーンヘル及びポリングの方法なりとす。何れも獨特の方法を以て電弧の面積を大にして、空氣との觸接を最も有效ならしむるの方法を取れり。

諾威が一九〇五年に初めて此の空氣硝石百十五噸を國外に輸出してより、年々其の輸出額を増加せり、即ち一九〇八年には八、四〇七噸、一九〇九年には九、四二二噸、一九一〇年には一三、五三一噸を算せり。

諾威より最も多量の輸入を受くるは獨逸國にして、其の他の諸國も多少の輸入あり、我が國に於ては未だ諾威硝石を輸入せず。最近に於て此の工業が本邦に於て企圖せらるゝの計畫あるが如きも、果して有利の事業となり得るや否やは疑問なりとす。諾威が今日の計畫を實現し得るの日あるとするも、尙其の産額は一箇年三十萬噸之を窒素量とするときは三萬九千噸にして、今日使用しつゝある窒素の量に比すれば、僅に二十分の一に相當するのみ。窒素化合物の需要は年々大なる増加をなしつゝあり、諾威が其の計畫を實現するの日は更に窒素化合物の消費は大なるものあるべし。空氣硝法が今日より更に有利の條件の下に作業するの新工夫が發明研究せられざるに於ては、肥料としての窒素固定事業は大なる影響を及ぼすこと能はざるべし。

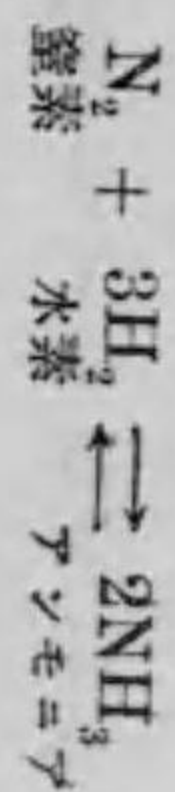
終りに諾威硝石の市中に販賣するものゝ成分は、次の一例に依り略之を知る

ことを得べし。

| | | | |
|---------------------------------------|------|--|------|
| 石 灰 (CaO) | 三・五八 | マグネシア (MgO) | 〇・二五 |
| 無水硝酸 (N ₂ O ₅) | 五・一〇 | アルミナ (Al ₂ O ₃) | 〇・七 |
| 水 分 (H ₂ O) | 三・八 | 不溶解物 | 〇・五 |
| 無水炭酸 (CO ₂) | 〇・三 | 計 | 九・九 |

之を窒素として計算するときは、一・二四七パーセントに相當す。其の成分中に智利硝石の如く鹽素を含有せず、是れ或種の植物即ち煙草の如き鹽素の存在を厭ふものに對しては、利益を有するものと謂はざるべからず。

ニ アンモニア合成法 窒素と水素とが化合してアンモニアを成生するは次の化學式にて示さる。



即ち一容積の窒素瓦斯と三容積の水素瓦斯とが化合して二容積のアンモニア瓦斯を生産し、原容積の半分に收縮して反應するものなり。酸化窒素の場合に於ては、反應の前後には容積の變化なし。故に壓力は此の場合に關係なしと雖、アンモニア合成法に於ては收縮するを以て、斯かる場合には壓力を加へて其の

反應を促進するを得べし。窒素と酸素との化合には他より熱を吸収して起る反應あり、窒素と水素と化合してアンモニアを生ずる場合には熱を發生す。前者の如きは吸熱反應と稱し、後者の如きは發熱反應といふ。吸熱反應には高溫度を有利とし、發熱反應には低溫度を有利とす。故にアンモニア合成法には高き壓力と低き溫度を使用して合成するを以て、工業的有利なる條件とするものなり。

アンモニアの分解並びに合成に關する研究は既に久しく學者の注意を促したるが、其の今日の如き好結果を得たる端緒は今より僅に十年前にして、獨逸の學者ハーバーの研究に起因し、同時に又、ハーバーに依つて其の工業的の成功を得たるものなりとす。アンモニアを合成する割合即ち一容積の窒素と三容積の水素との混合瓦斯に於ては、ハーバーの研究に據れば、溫度攝氏の千度に於ては其の平衡状態に達したるときに、其の成生せらるゝアンモニアは容積に於て僅に〇・〇四八パーセントなり、溫度が低下するに従ひて其の成生量が次第に増加せらるゝこと次の如し。

| | | | |
|-------|-----------------------------------|-------|---------------------------------------|
| 一千度 | CO ₂ R パーセント | 八百度 | O ₂ O ₂ R パーセント |
| 九百三十度 | O ₂ O ₂ R 五 | 七百五十度 | O ₂ O ₂ R 三 |
| 八百五十度 | O ₂ O ₂ R 二 | 七百度 | O ₂ O ₂ R 一 |

即ち温度七百度若しくは八百度といふが如きは、他の空室窒素固定法に比すれば非常に低きものなれども、斯くの如き温度に於てはアンモニアの成生は如何にも少量にして、到底工業として成立せしむるの望み渺しとす。されど若し其の温度を益、低下せしむるに於ては其の收量は益、大となるべく、之を計算よりするときは、温度三百二十七度に於てはアンモニアの成生量は容積として一・六七パーセントとなるべく、尙更に進んで温度二十七度に至れば、九・六三二パーセントの成生を見るべく、即ち其の用ひたる殆ど全部に近きものはアンモニアに變ずるを見るべし。

斯くの如く低温度に於ては有利なる条件が存在するも、之を工業的に實施することは困難なり、是れ温度が低ければ、反應の速度は益、遅緩にして、其の平衡の状態に達せしむるに非常なる時間を要すべければなり。又記述の如く、アンモニア合成の場合に於ては壓力の増加は其の成生に有利なる条件を附與するも

| | | | |
|-------|--|-------------------|-------------------|
| 温 度 | 一 気 壓 | 百 氣 壓 | 二 百 氣 壓 |
| 五 百 度 | C ₂ H ₅ N ₂ セント | O ₂ セン | H ₂ セン |
| 五百五十度 | — | 七〇 | 二二 |
| 六 百 度 | O ₂ セン | 四・五 | 八・三 |
| 六百五十度 | — | 三〇 | 五・八 |
| 七 百 度 | O ₂ セン | 二一 | 四・一 |

のにして、其の關係は次の表に示すが如し。

即ち温度五百度にて二百氣壓の許にて三容積の水素瓦斯と一容積の窒素瓦斯とを作用せしむれば、其の平衡状態を維持するときには一八・一パーセントのアンモニアを生ず。是れ工業として十分なるアンモニアの成生なりとす。然るに既述の如く、温度の低きに隨ひ、反應の速度は益、遅緩にして、容易に平衡に達すること能はず。是れ此の工業に於て最も困難とする所なるが、種々なる研究は此の反應の速進の爲めに有效なる觸媒の存在することを研究し得たり。即ちウラニウム、オスミニウム等の稀有元素類は觸媒として能く作用し得ることが發見せられしが、現今實際上、最も有効に工業的に使用せらるゝものは純粹の鐵粉なるが如し。即ち温度五百度及び二百氣壓の下に於て鐵粉の存在する

處にて窒素と水素瓦斯とをアンモニアを生成する容積比に於て作用せしむるときは、速に平衡状態に達し、一八・一パーセントのアンモニア瓦斯が生成せらるべし。

以上は是れ工業的にアンモニアを合成し得る化學的基礎を爲すものにして、ハーバー教授が一九〇四年以來の研究に屬し、近く一兩年前より其の工業的成功を唱道せられたるものなり。思ふに、化學的基礎が明瞭になりたる後の困難は、恐らくは之に要する機械的方面なるべし、何となれば反應に與る氣體は二百氣壓といふが如き大なる壓力を有し、同時に四百五十度乃至五百度といふが如き溫度を有すればなり。而して此等の困難は能く排除せられ、一九一四年に於て、獨逸國マンハイムの近傍なるオバウに毎年數萬噸の硫酸アンモニアを製造するの工場が設立せられ、其の製品は既に昨年我が國に多少輸入せられたりといふ。

空氣硝酸法に於て要する第一の材料は空氣なるが、こは無盡藏にして且無代價なり。次に要するものは石灰石なり、是れ亦安價にして、生産費を左右するが

如きものにあらず、唯、其の電力費のみが専ら其の生産費を支配するものとなるなり。アンモニア合成法に於ては其の第一材料たるべきものは窒素と水素にして、此の兩瓦斯は共に純粹ならざるべからず。故に窒素は假令無盡藏に空氣中に在りと雖、其の他の成分たる酸素を分離して之を純粹になさるべからず。空氣中より窒素を分離して工業的に之を採取する方法に二あり。一は銅屑を灼熱して空氣を其の間に通過せしむるに在り。之により空氣中の酸素は銅と化合して酸化銅を作りて固定せられ、窒素のみ何等の變化を受けずして殘留すべし。此の方法は非常に古く知られたるものなるが、今日に於ても尙工業的方法として利用し得べきものなり。此の方法に依つて生じたる酸化銅は適當なる方法にて之を還元して再び銅に變じ、以て循環して使用することを得べし。此の方法を以てしては全く純粹なる窒素を製すること能はず、是れ空氣は窒素及び酸素の二瓦斯の混合物のみならず、他の種類の瓦斯も共存すればなり。純粹なる窒素を製する爲めには化學的に他に種々なる方法ありと雖、生産費の大なる之を工業的に應用すること能はざるなり。工業的には全く純粹な

る窒素を要せず、或程度までの純度のものを要するに過ぎず。

第二の方法は比較的近來のものにして、第一の方法を化學的製法と謂へば、此の方法は物理的製法とも稱すべきものなり、即ち空氣を液化して所謂液態空氣を作り、之を蒸發して酸素と窒素を分離する方法是なり。

アンモニア及び炭酸瓦斯の如きものは、之を或程度に壓搾し且冷却するとき、は容易に之を液化せしむるを得るものなるが、酸素及び窒素の如きものは、其の程度はアンモニア及び炭酸瓦斯の如きものゝ比にあらず、随つて古人が之を液化せしめんとする企圖は悉く失敗し、爲めに此等の瓦斯に向つて恒久瓦斯なる名稱が賦與せられたりしなり。されど學術の研究は次第に進歩して此等の瓦斯も亦液化せられ、恒久瓦斯なる名稱は學術上より消失するに至りたるのみならず、液態空氣は工業的に製造せられ、諸般の用に供せらるゝに至りたり。特に其の工業上の應用は酸素或は窒素瓦斯の製造に使用せらるゝものなりとす。液態窒素は無色透明、水の如き液にして、攝氏約零下百九十三度にて沸騰す。液態酸素は多少青色を帯べる透明なる液にして、其の沸騰點は攝氏約零下百八十

二度なりとす。液態空氣は此の兩液の混合物にして、此の兩液は上述の如く、其の沸騰點に約十度の差異ありて、液態窒素は液態酸素よりも低下なり。故に適當なる蒸溜装置を使用して之を分溜するときは、窒素は先づ蒸溜し去り、後に酸素を残すべく、此の方法に依れば、一舉にして兩瓦斯を製造し得べし。

空氣を液化する方法は全く機械的のものにして、空氣を約二百氣壓に壓搾し、其の際、熱を生じて空氣の温度の上昇するものは水を以て之を冷却し置き、急に其の壓力を減じて約二十氣壓になすが如き装置を以て之を作業するときは、空氣は其の急激なる減壓により自然に液化す。種々なる液態空氣製造法ありと雖、其の主旨とする所は皆同一にして全く機械的作業に屬し、之を述べべきにあらざるなり。

此の方法を利用するときは、一方には必要なる窒素を得、他方には副産物として酸素を得るの利益あり。

次に水素の製法は如何といふに、水素は飛行氣球に使用せられ、又惡臭ある油類の脱臭及び其の硬化に使用せらるゝ等近來に於て種々なる用途が發達した

るが爲めに、其の經濟的製法が非常に攻究せられたり。故に水素の工業的製法としては其の方法及び装置は枚舉に遑あらず、今、數種のものゝを擧ぐれば次の如し。

- (一) 水を電氣分解せしむる方法。之に據れば、一方の電極に水素、其の他の電極に酸素を發生すべし。電極の構造及び其の生ずる酸素、水素の兩瓦斯を混和せしむることなく採取する装置等の差異に依り數多の方法あり。
- (二) 金屬を以て水を分解せしむる方法。其の最も都合よきものは鐵片を灼熱して其の上に水蒸氣を通過せしむるに在り。之に依る水は分解せられ、其の成分の一なる酸素は鐵と化合して固定せられ、水素は瓦斯として採取せらる。
- (三) 金屬と酸類との作用による方法。此の方法にて最も經濟的なるは金屬として鐵を用ひ、酸類として硫酸を使用するに在り。
- (四) 金屬とアルカリの作用による方法。此の方法にては苛性曹達に硅素を用ひ、用せしむるものあり。是れ其の運搬に便なる爲め、軍用氣球に利用せんが爲めなり。

(五) 水瓦斯より水素を製する方法。水瓦斯とは熱したるコークス中に水蒸氣を通過せしめて之を分解して製する瓦斯なり。水の成分の一たる酸素は、多くはコークス中の炭素と化合して一酸化炭素と稱する可燃性の瓦斯を作り、他の一小部は二酸化炭素となるなり。故に水瓦斯の主成分は水素、一酸化炭素にして、其の他には二酸化炭素及び窒素を含有すべし。今、此の水瓦斯を液態空氣にて冷却し、其の沸騰點まで溫度を低下せしむるときは、一酸化炭素は其の液態のものゝ沸騰點は零下百九十度、二酸化炭素は零下七十八度なるを以て、此等のものは何れも液化せしむるを得べし。然るに水素瓦斯は零下二百五十二度にあらざれば液化することなし。故に水瓦斯を液態空氣にて冷却して水素を製するを得るなり。

尙、工業的水素の製法は、其の種類に於ても、又装置に於ても數多あり、而して合成アンモニアの材料としては最後の方法を以て最も便利なりと思考せらる。是れ其の他の材料たる窒素を得る爲め、液態空氣を製造するを以て、之を利用して水瓦斯より水素を分離するの便あるが爲めなり。尙、水瓦斯より分離し得る

所の他の成分たる一酸化炭素は、之を燃焼せしめて動力を發生せしめ得べし。水瓦斯を以上の如く處理して得る水素は九九五パーセント位の純粹なるものを得べし、而して其の價格は決して高價ならず、僅に其の一立方米突は六錢内外に過ぎずといふ。然らば窒素の價格は之と比較すべからざる程の低價のものたるべきこと勿論なり。

合成アンモニアの工業に於ては動力の使用は實に僅少にして、之が爲めに生産費に影響を及ぼすこと尠かるべく、随つて其の工業の經營に於ては動力の高價なる都會と廉價なる山間僻地とに關せざるなり、是れ其の特長とする所にして、獨逸の如き水力のなき國に於ても其の經營に困難を感ぜざる所なり。機械の設備を除きては水素の價格は此の工業の利益を支配するものにして、實に獨逸の科學の一大勝利たることを表明するものなり。

既に述べたるが如く合成アンモニアの製品たる硫酸アンモニアは昨年以來初めて市場に現れたり。されど其のオパウの工場の世界有數の獨逸の大化學工業會社たる馬獅子亞仁林曹達會社の經營する所にして、合成アンモニア工

業に關する詳細なる點は更に説明せられず。其の如何に今後に於て發展すべきやは、目下の歐洲大亂の後を俟たざるべからず。

三 石灰窒素法

石灰窒素は化學名をカルシウム・シヤナマイドといひ、炭化石灰を熱して之に空氣窒素を吸収せしめて製したるものなり。其の化學反應は次の化學方程式による。



炭化石灰

窒素

石灰窒素

炭素

炭化石灰は所謂カルシウム・カーバイドと稱し、久しき以前より知られ、最近二十年來、化學工業品として市價に上べり。又燈火用として多量に使用せらるるアセチレン瓦斯製造の原料として、其の産額が年々増加し來りたり。炭化石灰は石灰にコークスを加へ、電氣爐に於て之を高溫度に熱して製せらる。



石灰

炭素

炭化石灰

一酸化炭素

之を水に接すれば、直に作用してアセチレン瓦斯を發生す。



炭化石灰

水

アセチレン

消石灰

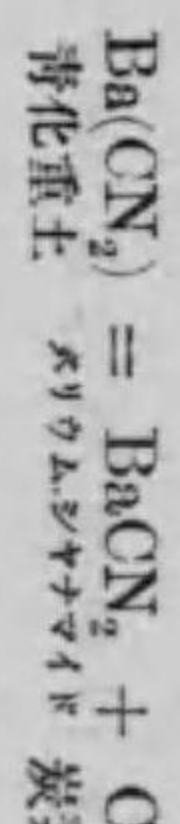
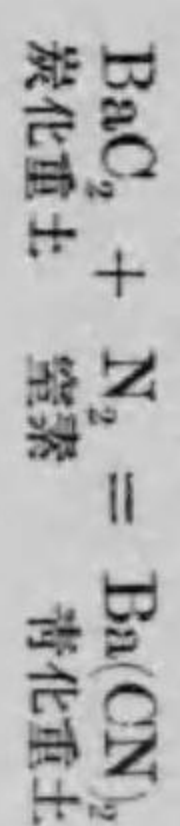
非常に光力に富むアセチレン瓦斯が斯くの如く容易に製造せらるゝを以て、

炭化石灰が工業的成功を遂げたる今より二十年前に於ては、此の瓦斯は將來石炭瓦斯及び電氣燈と十分に競争し得べく、随つて石油の如きは全然之に依つて燈火業より之を驅逐し得べく思考せられ、炭化石灰製造業は旭日の勢を以て發展したり。然るに炭化石灰が有する不純物は水にて處理せらるゝに當り、惡臭を有する少量の瓦斯を混生し、之を貯藏する爲めに壓搾するときは爆發するの性あるを以て、豫期の如く炭化石灰の工業を普及發展せしむるの希望を減少せしめたり。

此の時に方り一九〇四年炭化石灰の新なる用途發見せられたり、即ち炭化石灰を媒介として空中窒素を固定し、新なる窒素肥料を製造する方法が案出せられたり。炭化石灰が窒素を吸収して窒素化合物を産出するの事實は、偶然に發見せられたるにあらずして、其の由來する所頗る深し。其の簡單なる來歴は次の如し。

一八八七年、即ち今より二十七八年前に於て、初めて金鑛より金の製鍊に青化物を使用する方法が實施せられ、爾來年を追うて此の方法が益普及發展する

に至れり。青化加里は炭素、窒素及び加里の化合物にして、工業上の用途として色染工業及び鍍金の如きものに使用せられたりと雖、其の用途の範圍は實に制限あるものなりしなり。然るに一旦金鑛の處理に其の用途を見出し、其の事業の發展するや、青化の需用は非常なる増加をなすを以て、茲に空氣窒素と炭素を以て青化物を直接に合成せんとする研究が開始せられたり。種々なる研究の後、炭化重土が溫度七百度乃至八百度に熱すれば、能く窒素と化合し、其の約三〇パーセントは青化重土に、殘餘はバリウム・シヤナマイドに變ずることを見たり。

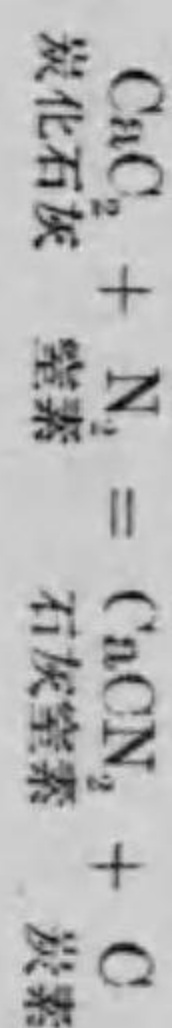


然るに望む所のものはシヤナマイドにあらずして、青化物にあり、故に更に新なる方法を講じて約七〇パーセントの多量を占有するシヤナマイドを變じて青化物となさざるべからず。而して其の方法は曹達を以て熔融し、青化曹達に變ずるにあり。此の時に方り一九〇〇年、金産地の第一位に在る南阿弗利加に所謂ボーア戦争起り、金産額の急に減ずるや、青化加里及び青化曹達の價格も亦大に低下し、随つて一層生産費を要せざる青化物製造を企てざるべからざるの運命

に際會したり。之が爲めに其の原料として重土化合物の代りにより、低廉なる石灰化合物を試用したり、即ち炭化石灰を代用したりしが、重土を使用するに比すれば、より高き温度を要するも、窒素は能く吸収せられ、而して其の吸収せられたる窒素は毫も青化物を作らずして、悉くシヤナマイドに變ずるを見たり。而して此のシヤナマイドは既に記述したるが如くにして、青化曹達に變化し得るものなり。然るに一方、青化物なる毒物を全く含有せざるカルシウム・シヤナマイドは農業に於て窒素肥料として試用せられ、其の効果あることが世に明らかにならるゝと共に、青化物を得んとしたる本來の目的は全く副となり、カルシウム・シヤナマイド即ち石灰窒素は主となるに至れり。

アセティン瓦斯の種々なる缺點が発見せられ、炭化石灰の工業に一頓挫をなしたる際に於て、石灰窒素の効が世間に傳播せられ、再び炭化石灰の製造は一層の大規模を以て計畫せらるゝに至れり、即ち目的は全く空氣窒素の固定にして、肥料を製造するに在り。此の事業の起原は今より約十年前即ち一九〇四年にして、フランク及びカポ兩氏の基礎を置きたる所なりとす。

石灰窒素の製造は、既に述べたるが如く、炭化石灰を熱して之に窒素瓦斯を通過せしむるに在り。故に其の最も重要な材料は炭化石灰なりとす。されば炭化石灰の價格が非常に騰貴したる場合に於ては炭化石灰を使用せず、其の原料たる石灰、炭素、及び窒素を以て直接に石灰窒素を製造せしことありしも、斯くして産出せしめたる石灰窒素は粗惡にして、其の含有窒素は僅に五分の三内外の少量なるを以て、直接法は多く顧慮せられず、今日にては全く炭化石灰を以て之を製造す。其の化學反應を再び茲に記すれば、



にして、炭化石灰の製法は本論に於ては省略すべし。炭化石灰は灰白色の塊状をなして市上に在るものは普通二〇パーセント内外の不純物を含有せり。此の不純物は含有窒素の量を減却せしむと雖、一方には之が觸媒となりて其の窒素の吸収を容易ならしむるの效あるものなり。窒素を吸収せしむるに使用する爲めには、此の塊状の炭化石灰は粉碎して細末にすることを要す、而して此の際には密閉したる窒素瓦斯中にて之を粉末にするものとす、是れ他の固體を粉

碎するものに比し一段の手数を要するも、炭化石灰は水分と酸素の存在する場合には其の粉碎は爆發の危険あるを以てなり。斯くの如く粉末になしたるものは一種の電氣爐に入れ、抵抗熱を以て之を熱し、同時に窒素瓦斯を通過して之を吸収せしむるに在り。電氣爐には種々あれども、今日最も使用せらるゝは、内容僅に三百乃至五百匹を有する鼓形のものにして、斯くの如きものを多く並列して炭素電極を其の中心に樹立せしめ、各極を連結して之に電流を通ずるに在り。勿論、之を熱する以前に電爐より空氣を排除して之に代ふるに窒素瓦斯を以す。而して窒素の吸収は先づ電極の周圍に始まり、漸次全體に普及す。電極の周圍に於ては溫度約千度に達すべし。此の石灰窒素の成生は發熱作用なるを以て、一定の溫度に到達すれば、最早外部より加熱するの必要なく、其の發生熱を以て其の成生に適する溫度を維持せしむるを得。

故に炭化石灰を石灰窒素に變ずるには左までの高溫度を要せず、且其の發生熱を利用するを得るを以て、其の電力は僅少なり、唯、其の原料たる炭化石灰を製する爲めには多くの電力を要す。尙、觸媒の存在は其の反應の溫度を低下せし

むるを得るを以て、今後、一層其の窒化石灰の成生溫度を減ぜしむるを豫期し得る餘地あり。

次に、之に要する窒素は合成アンモニアの節に於て記述したるが如く、銅の作用に依つて空氣中の酸素を除く方と液態空氣を利用して得る方との二方法が使用せられ來りしが、後者は益、其の勢力を得るが如し。孰れにしても其の使用する窒素は十分純粹にして、水分、酸素、及び炭酸瓦斯等の混和あるべからず、是れ此等は何れも石灰窒素の成生を破壊するものなればなり。

産出せられたる石灰窒素は普通二〇乃至二二パーセントの窒素を含有す、即ち石灰窒素(CaCN_2)としては五七乃至六三パーセントの純度のものなり。不純物としては約二〇パーセントの石灰、約七乃至八パーセントの硅酸、酸化鐵及び礬土類、約一四パーセントの炭素を含むものなり、而して其の炭素は石墨の狀にて含有せらるゝを常とす。

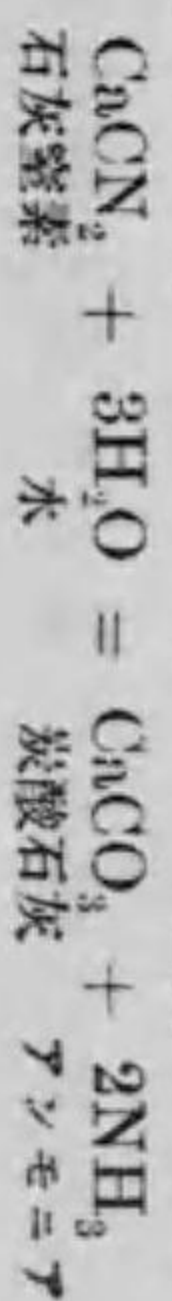
空氣窒素を固定して肥料となすに初めて成功せるは石灰窒素にして、原料としての炭化石灰が既にそれ以前に於て工業上の成功を遂げたりしものなれば、

石灰窒素は大なる勢力を以て發展し、其の最初の工場を設立したる伊太利を初め、諾威、瑞典、獨逸、佛國、瑞西、奧地利、匈牙利、加奈陀及び日本等世界の到る處に其の製造を見、一九一二年には約十二萬噸を製出するに至りたり。今、其の窒素含有量を假に二〇パーセントとするときは、其の全窒素量は二萬四千噸に達すべし。既に述べたる如く、現今世界に於ける智利硝石及び石炭利用の硫酸アンモニアより來る窒素の需用額六十萬乃至七十萬噸にすれば、僅に三十分の一にして、未だ市價に影響するに足らず。既に一九一二年に、其の生産能力は其の生産高の二倍を有したりしを見れば、兩三年後の今日に於ては更に其の實際の産額を増加したるならんも、世界窒素肥料の市價に影響するには至らざるべしと思惟せらる。一九一二年に於ては炭化石灰の消費額は約三十五萬噸にして、内、石灰窒素の製造に使用せられたる額は僅に十萬噸なり、是れ炭化石灰の製造が其の工業上の成功と共に燈火用としてアセチレンの聲價の爲めに激増せしと雖、該瓦斯の眞價が豫期の如くならずして、同時に炭化石灰の工業を頓挫せしめ、其の後、石灰窒素の肥料としての聲價の爲めに炭化石灰工業を蘇生せしめしも、尙其の

生産過剰と市價低落を免れざらしむるものはアセチレンと同様に石灰窒素の眞價が豫期の如くならざる所以に歸せずんばならず。而して其の主なる理由は次の如きもなるべしと信ぜらる、即ち石灰窒素は土壤中に於て分解して植物に有害なる他の窒素化合物を産す。例へば、ゲシアン、ヂアミドの如し。特に砂土及び腐植土に富める土地に於て然りとす。尙、石灰窒素が含有する他の不純物よりアセチレン若しくは燐化水素の如きものを發し、種子の發芽作用を妨害す。故に之が弊を避けんには豫め之を土壤に施し、一週間乃至二週間其の儘放置し、然る後に播種するに在り。之に依つて其の窒素はアンモニアに變じ、漸次に有効性に變ぜしむることを得。是れ其の使用上大なる不便を感ずる所なり。尙、空氣中に放置すれば、自然に分解して窒素を損失すること、一種不快なる臭氣を有し、且、施肥の際、手掌を汚穢ならしめ、容易に洗淨する能はざること、製品は細粉狀を爲すを以て撒肥として不適當なること等なり。

之を要するに、消費者の側に於ては之が使用に當り、種々なる注意と知識を有するを以て、不便を感ずるなり。斯くの如くなるを以て、石灰窒素の製造者は之

を石灰窒素として販賣せず、更に加工して硫酸アンモニアとして市場に提供するに至りたり、而して此の作業は困難なるものにあらず、即ち石灰窒素を過熱蒸氣若しくは壓力を施し、之を水にて處理するに在り。



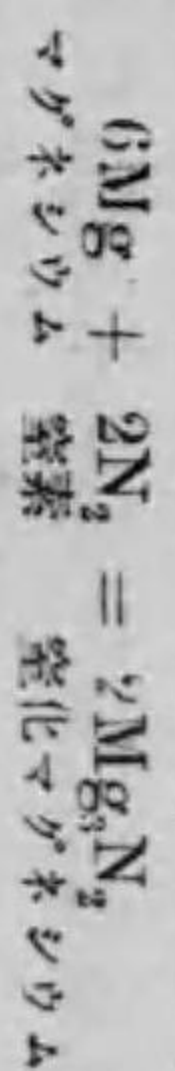
即ち其の含有せる總ての窒素はアンモニアとして放散せらるべく、之を硫酸に吸収せしめて硫酸アンモニアに變ずるなり。斯くの如く變化せしむるに依つて石灰窒素の肥料上の缺點が消失し得ると共に、此の工業は又一種の空氣窒素よりアンモニアを合成するの一法と變ずるものなり。世界の石灰窒素業者は漸次に硫酸アンモニア製造業者たらんとする形勢に在りと謂ふを得べし。

我が國に於ても既に七八年前に於て石灰窒素の工場は熊本縣水俣に建設せられたるが、最近に至り、又北海道に一工場が設立せられたり、而して肥料としては何れも酸硫アンモニアとして多く市場に提供せんとするものゝ如し。

附 窒化アルミニウム法

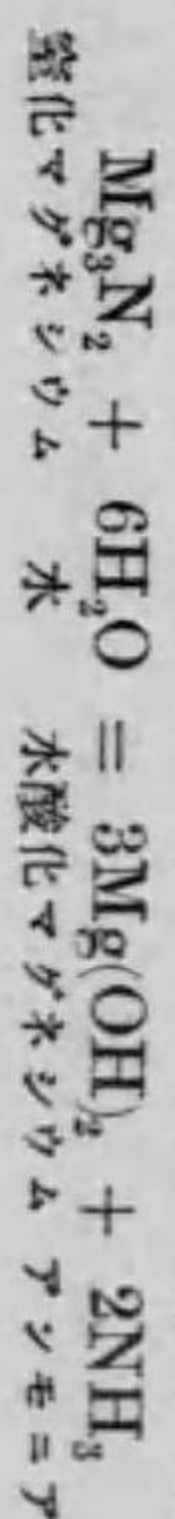
窒化アルミニウム法は石灰窒素と其の主意に於て等しき方法にして、一旦金屬の窒化物として空氣窒素を固定せしめ、更に之をアンモニア化合物に變ぜしむるに在り。

或金屬が窒素と接して之を熱するとき化合物して窒化金屬を作ること、は以前より能く知られたる事實なり。例へば、金屬マグネシウムを熱して其の中に窒素瓦斯を通過せしむるときは、容易に窒化マグネシウムを生ず。



此の反應に由つて空氣中の窒素よりアルゴンなる新元素が初めて分離採取せらる、即ちアルゴンはマグネシウムと化合せざるを以て、以上の反應を反復作用せしめば、窒素は悉く窒化物となりて固定せられ、アルゴンは残留せらるればなり。

窒化マグネシウムは水に作用せられて次の反應を生ず。



斯くの如く化學反應が夙に周知の事實たるを以て、窒化物は空中窒素の固定

法として期待せらるゝ所なるも、窒化物を容易に作り得る金属は何れも高價にして、工業上の經營に適合すること能はざりしなり。爾來、研究の結果、工業的經營をなすべきものとして提供せられたるものはアルミニウムの窒化物なり。

此の方法に就いての研究者は又數多ありと雖、其の最も能く世間に知られたるものはセルベックの窒化アルミニウム法なりとす。其の方法は酸化アルミニウムと炭素の混合物を窒素瓦斯中に於て熱するに在り。其の反應は次の如し。



此の反應は攝氏千九百度以上の高温度を要するものなるが、若し鐵及び銅の如きものを混合せば、却てそれより低温度に於て能く窒化アルミニウムを成生せしめ得べきものにして、此等の金属は恰も觸媒の如く作用するものなり。故にセルベック法に於ては純粹なる酸化アルミニウム(アルミナと稱す)を用ひずして、不純なるものを使用するを便とし、之が爲めに佛國に多量に産するボーキサイトと稱する礦石を使用せり。ボーキサイトは主に酸化鐵を含有せる不純なる酸化アルミニウムなり。此の方法に於て使用する窒素瓦斯は合成法若しく

は石灰窒素に於けるが如く純粹なるものを要せざるは大に利益とする所なるも、其の製品たる窒化アルミニウムは其の儘肥料として使用すること能はず。

之を分解してアンモニアとなし、更に之を硫酸に作用せしめて硫酸アンモニアとなさざるべからず。窒化アルミニウムは水を以て分解し得るも、其の作用は甚だ遅緩なるを以て、通常濃苛性曹達液を以てするに在り、其の反應は次の如し。



アルミニウム酸曹達は溶液となりて存し、鐵其の他の不純物は不溶解の物質となりて残留すべし。故に之を分解して其の溶液を酸類を以て或は之に炭酸瓦斯を以て処理せば、水酸化アルミニウムが沈澱すべし。之を採取して熱せば、水を失ひ、容易に酸化アルミニウム即ちアルミナとなるべし、而して其の得らるるものは純粹なるアルミナなりとす。



故に窒化アルミニウムを分解して一方にはアンモニアを得、他方には純粹なるアルミナが得らる。純粹なるアルミナは金属アルミニウム製造の原料とし

て貴重なるものにして、此の目的の爲めに特に精製せらるゝものなれば、セルベック法即ち窒化アルミニウム法を實施するに於ては、一方には空中窒素を固定して硫酸アンモニアを得、他方に於ては金屬アルミニウム製造の原料が得らる。是れ窒化アルミニウム法の興味ある所にして、最初使用せられたるボーキサイトなる不純なるアルミナが、其の最後に於て純粹なるアルミナとして回収せらるゝものなり。

金屬アルミニウムは其の發見の當時に於ては非常に貴重なる金屬なりしが、電氣爐の應用が行はるゝに至り、新なる製造法が成功し、今日に於て最も普通なる日常のものとなれり、即ち一八五五年、アルミニウムが市場に現れたるときは、一匁の價格は約四百圓なりき。之を一噸とすれば、四十萬圓の高價なりしものが、六十年後の今日に於ては一噸僅に八百圓内外となれり。随つて其の需用と産額を激増し、世界の産額は一箇年五萬噸以上に達するに至りたり。こは金屬アルミニウムとしては異常の産額なりと雖、之を硫酸アンモニアの産量に比すれば、實に僅少なるものなり。理論上窒素の十四に對しアルミニウムの量は二

十七にして約十萬噸の硫酸アンモニアを窒化アルミニウム法に依つて製造すれば、それより生ずるアルミナを以て世界のアルミニウムの全産額に要する原料を供給し得べし。故に窒化アルミニウム法の工業に於て其の産出せらるゝアルミナの處分を適當にすること能はずして、單に其の最も自然的なる金屬アルミニウムに轉向せしめんか、此の工業は窒素肥料の製造としては極めて小規模のものたるに過ぎざるべし。寧ろ金屬アルミニウム製造を以て其の本業となし、硫酸アンモニアを以て其の副産物となす工業として立つべきを至當とせざるべからず。然れども若し其の得たるアルミナを以て再び窒素瓦斯を吸収せしむる爲めボーキサイトの代用たらしむるを得ば、幾回にても之を循環して使用し得るが故に、金屬アルミニウムの需用如何に關係せずして、窒素肥料工業として成立するの望みを有す、されど純粹なるアルミナは其の反應に尙一層の高溫度を要し、既にボーキサイトを以てするも、猶且其の高溫度の爲めに電氣爐の構造及び其の生命等に不利を感じつゝあることなれば、其の成功には今後の研究を俟たざるべからず。

窒化アルミニウム法は、セルベックの特許を利用する爲めに、一九一〇年、佛國に一大會社が創設せられ、其の株券は非常なる高價を以て一時賣買せられたりしも、其の後の狀況は全く之に反するものあり。一九一一年、既に佛國に於てセルベックの特許法に依り、四萬六千餘噸の窒化アルミニウムの産額あるを報ずるも、其の精確なることは容易に信じ難し、寧ろ此の方法に依る窒素化合物は未だ市場のものにあらずとなすを以て至當とすべし、是れ窒素肥料の所論に於て特に此の物を附説として記述したる所以なりとす。

結 論

以上空氣窒素固定法に於て、若し其の最初の發展地より硝酸法を諾威法と稱すれば、合成アンモニアは獨逸法、石灰窒素は伊太利法、窒化アルミニウムは佛蘭西法と稱すべきものなり。若し之を發明の年代よりするときは次の如し。

| | | |
|---------|-------------------------|-----------|
| 石 灰 窒 素 | フ ラ ン ク 及 び カ ロ | 一 八 九 五 年 |
| 空 氣 硝 酸 | ビ ル ケ ラ ン ド 及 び ア イ デ ー | 一 九 〇 三 年 |
| 化 学 窒 素 | セ ル ベ ッ ク | 一 九 〇 五 年 |

合成アンモニア

ハーバー

一九一〇年

而して現今に於て最も多額の産出あるものは石灰窒素之に次ぐは空氣硝酸法より生ずる諾威硝石にして、窒化アルミニウムは既述の如く恐らくは未だ市場のものにあらざるべし。

其の工業上よりの利害得失を考ふるときは、次の如きものなるべし。硝酸法は最大の電力を消費するを以て、非常に廉價なる電力を得るにあらざるよりは之を企業すること能はざるの不便あり。石灰窒素は電力を要する點に於て硝酸法の如く大ならざるも、初めに炭化石灰を作り、之を細粉になし、次に之を石灰窒素となすも、尙其の儘は使用せられず、硫酸アンモニアに變ずるを以て、其の手續を要すること多く、其の一作業毎に多少の有効成分の損失なるは免れ難き所なるべし。然れども一方に、其の製造工程にある炭化石灰は其の儘市場に供して販賣せられ得べく、又其の石灰窒素はアンモニア以外の窒素化合物に變化せしむるを得るの便ありとす。ハーバーの合成法は其の電力を殆ど要せざる點に於て大なる利益ありとす、而して其の困難なる方面は専ら機械の部分と接觸

物にあるものゝ如し。窒化アルミニウム方法の経営困難なる數點は既に述べたり。

今、人造各種窒素肥料に就き其の窒素含有量を見れば次の如し。

| | | | |
|----------|------|-----|------|
| 窒化アルミニウム | 三〇・〇 | 石 灰 | 三〇・〇 |
| 硫酸アンモニア | 三〇・五 | 窒 素 | 三〇・〇 |
| 之に對し | | 石 灰 | 一六・七 |
| 智 利 硝 石 | 二五・五 | | |

即ち智利硝石は其の窒素含有量は最も少し。窒化アルミニウムは最大なるも、其の儘肥料として施すの困難なるは遺憾とす。

一九一二年に於ては、智利硝石の價格を其の中に含有する窒素の量にて計算するときは、其の一匁は約五十七錢に相當し、硫酸アンモニア中の窒素は最高價にして約六十三錢、石灰窒素のものは約四十四錢に相當す、即ち硫酸アンモニアの窒素は最高價を維持せり。是れ今日に於ても然る所にして、如何に該品が肥料として歡迎せらるゝかを見るに足るべし。

之を要するに、今日に於て窒素化合物の最大供給は相變らず智利硝石にして、

之に次ぐものは石炭中の窒素を利用したる硫酸アンモニアなりとす。此の双方の産額に比し、空中窒素を固定したる窒素化合物の産額は尙甚だ少量にして、市價に影響を及ぼすこと尠し。今後に於て漸次に空中窒素固定工業が隆盛となるに至るべしと雖、其の生産費は今日の狀態に於ては未だ前二者に及ばざること遠し。是れ今日、智利硝石の市價に莫大なる輸出税を含み、硫酸アンモニアに於ては石炭乾溜の廢物にして、其の生産費は頗る廉價に、随つて今日の市價を低下することを得る餘裕あるものなればなり。之を要するに、空氣窒素固定工業は近世科學の勝利にして、隨に其の工業としての基礎を置きたるは確實なるも、尙在來の二者と眞に競争の地位に立ち得るには、幾多の研究を要するならんと思惟せらる。而して空氣窒素固定法の方法少くとも本章に論述せし如く四者あり、而して其の利害得失の同じからざること亦既に記述せし所なるが此等は各、其の土地の狀況即ち動力、運輸、原料、労働等の異なるに従ひ、其の特色を以て適合生存し、全く廢滅せらるゝが如きことなかるべし。

第七章 製紙工業

緒論

一國の文明は文藝、學術、産業其の何れの方面よりするも觀察し得べし。然れども數量的に文明の程度を表さんには、諸種の文明消費物の量を國民一人宛に算出して比較するは、迅速にして且興味ある方法の一なるべし。此の目的に關して最も適當なる「紙」の如きは他に其の比を見ず。凡そ知識傳達、記録保存、通信交換等の重大事より、貨物包裝、家具、雜貨の末に至るまで、日常「紙」の恩恵を蒙らざるもの幾何ありや。紙は文明とは一日も離るべからざるもの、従つて紙の消費量を以て一國の文明を測り得となすは、強ち紙業者の自負説にのみあらざるなり我が國の紙類消費總量を人口數を以て除せる、一人一年宛の消費量を見るに、僅々一貫三四百匁に過ぎず。英、米、獨等の先進國にては、平均九貫匁に達す、即ち一等國と稱する我が國の文明は、紙類使用量より見れば、未だ列強の七分の一に過ぎず。されば本邦に於ける製紙工業は、尙大なる未來を有するものと謂ふべし。

し。現今、本邦に於ける紙類の輸出入總計は約二千萬圓に及び、總貿易額の七分の一を占む、而して内地に於ける紙の生産高は四千數百萬圓に上るを見れば、製紙業の國家經濟、乃至工業上、重要な地位を占むるものなるを知るべし。

製紙の業たる、其の由來する所遠くして、現今にては多くは大規模に行はれ、機械力を藉り、殆ど自働的に行はるゝもの、十中九に及ぶ。是れ歴史の古き工業に特有の事にして、化學工業としての興味は比較的少きものと謂ふべく、又一面より見れば、それだけ製紙業は完成せられたるの證となるべし。機械に關する部分は、多數の圖を挿入するにあらざれば、到底満足なる説明を與ふる能はざるべく、且化學的に興味あるは原質の改良、加工紙の應用等の方面に在りと雖、茲には紙の物質變化如何にして原料が變形して製品となるかの略説するに止めんとす。

紙の歴史 紙の起原は極めて古く、其の歴史は人類の歴史と平行せり。元來、紙の用途は記録てふ點に第一義を有す。初め人類が記憶、記念とせる時、事項を何物かの形態に表して保存したり。即ち現今の紙とは其の形態を異にするも

而も同意義の物は既に古代に存在せり。西紀前數十年の時代に既に存在せし埃及の金字塔の如きは一種の記録にして、數百尺の高さの金字形に層積せる石造建築物を造營し、之を以て或王其の事蹟を記念せしものと解せらる。方尖碑オベリスク、獅身人面像スフィンクスの如きも、同様に地上に描きたる記録にして、何等かの意味を有せり。即ち地及び石を以て紙とせるものなり。此等は極端なる例なれども、石盤、粘土板等に象形文字を彫刻せしアッシリア、バビロニアの遺物の如きは、稍紙の形態を備へたるものに近し。爾來、象牙、樹皮、木板等より進んで、希臘羅馬時代には銅板、大理石板となり、普通には蠟板、木板に蠟を塗附し、刀筆を以て文字を彫せるもの如き輕便なるもの使用せらるゝに至りぬ。されど此等は尙、重量大にして不便なり。埃及に於てはこれより前、パピルス(Papyrus)なるもの盛んに製造使用せられたり。パピルスは蘆に類せる一種の草にして、ニル河畔に叢生せり、此の莖部を伐採して外皮を去り、縦斷して層をなせる纖維の實質を開き取り、臺上に層を重ね、水を注ぎ、強く壓搾して貼着せしめ、乾燥したるものを、原草と同名のパピルスと稱せり。是れ現今の紙に最も近きもの、祖にして、三四千年前より存在

せしもの、如く、羅馬時代には埃及より盛んに之を輸入しつゝありき。紙の洋名ペーパー(英 Paper)、パピール(獨 Papier)等は之に起原す。第三、四世紀頃より盛んに使用せられたる紙はパーチメント(羊、山羊、犢牛等の皮を鞣したるものにして、極めて耐久のものなり)。現今のパーチメント紙、硫酸紙は之と全く異なる。以上は第十二世紀頃まで行はれたるものなれども、要するに、未だ紙の代用物たる域を脱せず。

現今の紙は起原を支那に有す。支那は竹簡、繅帛の代用時代より、前漢に至りて種々の纖維質を原料として紙を製造したりき。史上に現れたるは、後漢の和帝一八〇〇年前の時、蔡倫紙を製すとあるを嚆矢とす。支那勢力の西漸、十字軍其の他種々なる民族の交渉を通じて支那より小亞細亞、北部阿弗利加等を経て、伊太利、佛蘭西、西班牙の南部に傳はれる製紙術は、爾來第十二世紀より歐洲に傳播し、ホレンダー(後述)の發明となり、第十九世紀に入りて製紙機械完成せられて以來、非常なる發達を爲し、同時にアルカリ工業の勃興と伴ひて、新原料續出し、今日の盛況を呈するに至れり。現今、木材等の原料を使用して漉網の幅約十六尺、

抄造速度毎分一千尺抄造高一晝夜八十噸に達する機械の將に設計せられんとしつゝある状況を、十八世紀末に於けるウルトマン、ケント等の手漉紙が權權を唯一の原料とせし時代に比較すれば、殆ど隔世の感なくんばあらず。本邦に於ては推古天皇の朝僧曇徴、高麗より貢して製紙法を傳へたるを濫觴とす。該法の支那より朝鮮に入りたるものなるや論なしと雖、之を我が多藝多才なる聖徳太子（三〇〇年前）大改良を加へ、楮を以て適當なる原料なりとし、諸國に栽培を奨励せられ、灰を以て煮「ねり」液を加ふること發明せられてより、現今に及べるものにして、明治に至りて三極が楮を壓倒したるの外、大なる變化なく、本邦獨特の柔軟強韌の紙を製出しつゝあり。和紙の機械漉及び最近の洋紙製造亦明治以後に發達して、現今にては内地の需要には供給餘りあるに至らんとしつゝあり。製品の改善も期せられんとするに至り、明治初年以來、官設工場として製紙界に貢献する所多かりし印刷局抄紙部の民營問題を耳にするに至るまで時代は轉位し來りぬ。

製紙操作概要

紙は數種の植物纖維を主體として之に種々の調合物を配し、

密着並列せしめたるものにして、原料の種類、製品の如何に關せず、大體一貫せる原理の下に數段の工程を踏んで成るものなり。製造工程を概括すれば次の如し。

- (一) 纖維游離作業 原料より機械的、化學的操作を経て纖維を遊離せしむ。
 (二) 半成原質(業遊離せる纖維を清淨にして、半成原質(パルプ)をなす。普通、パルプは一旦厚紙の形に漉きて保存す)。

以上二項は所謂紙料工場の工程にして、パルプの製造を目的とせる工場も抄からず。以下三項は所謂抄紙工場の工程にして、普通は紙料と抄紙を兼ねるものなれども、大規模となるに従ひ分業となるの傾向あり。紙料は原料を獲易き地に、抄紙は市場に近き地に行はれんとしつゝあり。

- (三) 調合叩解作業(パルプ及び貼着劑、増量劑、顔料等を混合し、完全に叩解して抄造に適する完全原質とす)。

- (四) 抄紙作業(完全原質を手工又は機械により漉き上げ乾燥す)。

- (五) 仕上作業(光澤を附し、切斷し、選別し、荷造する等)。

以下纖維素、製紙用纖維、原料等より進んで上述の各操作を略述し、製品の種別、檢定等に及ばんとす。

纖維及び纖維素

纖維 製紙は纖維工業の一部門にして、製紙用纖維を知らんと欲せば、一般纖維に就いての知識をも有せざるべからず。されど此處には廣汎なる意味の纖維は必要にあらず。製紙用のものは、殆ど全く植物纖維に限られ、而も種類は數種のみ。

植物體內に於て、細胞が分裂成長して多數となり、一定の組織を形成する状態は、植物の種類によりて大に趣を異にせりと雖、主要なる組織は纖維組織に存す。纖維組織は分裂機能なき永生細胞が紡錘狀に並列して相聯絡し、線をなせるものにして、多くの變形あり、乳管、篩管、トラケイド等の導管をなせるもの、木質纖維、韌皮纖維等あり。此等が維管束系となりて、植物體の大部分を形成し、表皮系、形成層等に蔽はれ、普通の植物體の外観を呈し、水分、礦物質、ゴム質、樹脂分、タンニン、

其の他種々の營養、排泄、分泌物を含有す。製紙材料となるは纖維組織に在り就中、木質纖維、韌皮纖維の二者を主要なるものとす。其の他は寧ろ不必要にして、製紙の第一工程は、既述の如く、此等不要物を除去して、望む所の纖維を成るべく純粹に遊離せしむるに在るなり。

纖維素 纖維をなせる細胞膜の化學的主成分は纖維素なり。纖維素は炭素の同化作用によりて成れる低級炭水化物が細胞の活力によりて變化せられて生ずる高級炭水化物にして、 $(C_6H_{10}O_5)_n$ なる化學式を有し、實驗式に於ては全く澱粉、デキストリン等と同一なれども、此等とは分子複雑度を異にし、可なり大なる分子量を有するコロイド性物質なりと解せらる。炭酸より來る炭素が如何に變化して糖類となり、澱粉、纖維素となるかは興味ある問題なれども、推測を許すのみにて真相は猶未だ分明ならず。唯、此等の間に密接の關係あるは疑を容れず。

天然に得らるべき殆ど純粹の纖維素は綿纖維に在り。綿の纖維は單一細胞より成り、アルカリ、酸等を以て處理すれば、不純物を去り、殆ど全く纖維素のみを

残すべし。之を分析すれば、炭、水、酸の三元素より成る、即ち炭素四四・三、水素六二・二、酸素四九・五にして、前記 $C_{12}H_{10}O_5$ に相當するを見る。綿の繊維は所謂單體纖維素より成り、不純物は容易に溶解し去るを得れども、其の他の多くの繊維は所謂複體纖維素より成れり。ペクチン化纖維素 (Pecto-celluloses) はペクチンと纖維素と結合せるものにして、麻、亞麻、蘆、竹、エスバルト等の原料纖維に多く、木質化纖維素 (ligno-celluloses) はリグニンと纖維素の結合せるものにして、木材、黃麻等の材料中に含まる。製紙第一工程たる纖維游離作業は藥品を以て此等ペクチン、リグニン等を破壊し、可溶性にして取去るに在り。

纖維素の性質を知るは、後の二種を了解するに必要なり。纖維素は半透明、白色の固體にして、外觀は元の細胞と同形なれども、本質は無定形コロイドなり。比重は一・二—一・五なれども、氣泡を有する故に容易に沈まず。化學的には飽和化合物にして、ハロゲン屬元素も容易に之を侵さず、酸化、還元、加水分解等をも受け難し、又水、アルコール等には不溶性なり。斯くの如く化學的に頑強なるを利して、複體纖維素の如きも纖維素の本體を害せずして不純分を除去するを得。

されど適當の條件、強度の試薬等によりて纖維素を化學的に變化せしむることは勿論可能なり。強硫酸によりて生ずる硝化纖維素は綿火薬、コロデオ、人造絹絲の材料となり、醋酸纖維素、ザンテイン酸纖維素即ちヴィスコース亦應用廣し。強酸化劑によりて酸化纖維素となり、水、稀薄なる酸、又はアルカリにより長く作用せらるれば、水化纖維素となり、強アルカリによりアルカリ纖維素となることはよく知らるゝ所なり。又鹽化亞鉛、シュウアイツェル溶液等は溶劑として纖維素に働くことを看過すべからず。此等は皆製紙工程中又は製品應用上に必要なるものなり。

製紙原料

凡そ纖維をなせるものは總て紙と爲すを得べし。石綿の如き無機物、羽毛、絹糸の如き動物質にても或意味の紙と爲すを得。されど日常多く使用せらるゝ製紙原料は價格の廉なるべきこと、供給の潤澤なるべきことの二條件に限られて其の數比較的多からず、就中、重要なものを説明せん。

三極楮雁皮 此等は和紙専用の原料にして、明治に至りて苛性曹達使用の途開けてより、三極の用途を増し、目下主位を占むるに至れり。三極は瑞香科植物にして、盛んに栽培せらる。二年乃至五年を経たる幹を刈取り、釜に入れ、蒸氣を通じて蒸し、鞣皮部を緩め、剥取りて黒皮とし、又は黒皮に附着せる表皮部を削りて白皮として乾燥し、原料商人の手に賣買せらる。楮は桑科植物にして、古くより使用せられたり。一年生莖のみ使用せられ、三極と同様に原料に仕上げらる。雁皮は蕘花樹の鞣皮なり、蒸さずして直接に剥皮す。纖維の強靱にして光澤あるは雁皮を第一とするも、栽培法成功せざる爲めに産額少く且高價にして一般の使用に堪へず、上等紙にのみ僅に利用せらる。三極は品位之に亞ぎ、産額最も多く、紙料の歩留可にして價格廉なり。全國を通じて毎年五六百萬貫の三極皮を産出す。楮は三極に壓倒せられ、今や二百萬貫を産するのみ。此の他桑、びくべ、蘭、荳、天仙葉等を原料とせるものもあるも、到底論ずるに足らず。

襤褸類 襤褸は原料として古き歴史を有し、洋紙は初め専ら之に依れること既に述べの如し。襤褸破布類は數十種に別たると雖、纖維より言へば、歐米に於ては

亞麻質のもの最も多く、木綿及び麻之に亞ぐ。交織物亦使用せらるゝも、絹毛織物は製紙原料とならず。本邦にては洋紙製造開始後使用せり。木綿を主としてリネンは非常に少し。麻は網、繩、蚊帳等の襤褸より來るもの毎年十萬貫に過ぎず。木綿縹縷破布は年額一十萬貫を超過す。襤褸は上等紙に限り使用せらる。即ち外觀の汚穢なるにも拘らず纖維比較的精選せられ、不純物を除去すること容易にして、強靱なる紙料を得ればなり。木綿、亞麻、麻等は特殊の紙には直接に原纖維を使用すること三極楮の如しと雖、多くは一旦使用せられたる紡織襤褸を材料となす、即ち製紙原料として襤褸は最も複雑なるものと謂ふべく、選別、處理法亦從つて複雑なり。

黄麻、マニラ麻等 マニラ麻は南洋に産する芭蕉に類する植物の葉より、取れる纖維にして、主として綱に使用す。黄麻は麻に類する鞣皮纖維を使用し、主に粗布となす。此等綱、布等の使用に堪へざるものは製紙原料となす。何れも漂白し難けれども、極めて強靱なる包紙とするに適す。此の他チャイナ、グラス、ニュージ、イランド麻、スندگان麻、アダンソニア、ムンジ等あれども、多く使用せられず。