

始



570
To.61

工 業 化 學



東京大學教授・工學博士

友田宜孝著

共立出版株式會社

序

人類の福祉を増進する上に、工業化学の重要なことは今更説明するまでもない。工業化学を習得するにはこれに関する優良な圖書が必要である。従来工業化学の全般を取り扱った圖書には内外幾種かあるが、その多くは膨大なものであるか若しくは稍々低級に過ぎるもの、ように見受けられる。

そこで著者は工業化学の全般を取り入れ、簡にして要を得、而も低級に陥らない中庸の書が必要であろうと考へ、菲才をかえりみず本書の編纂を企てた次第である。本書の意圖した主要な點をあげると次のようである。

1. 廣い範圍の工業化学を一括包含させたこと。
2. 各分野を整理統合して一つの體系をどらせたこと。
3. 簡潔明解を旨とし、要領を傳へることに努めたこと。
4. 見出しを多くして檢索と視讀に便したこと。
5. 分類表、一括表等の表を挿入し、これにより俯瞰、整理、記憶等に便したこと。
6. 設計圖、工程圖等を多く挿入し、これにより内容の充實と理解とをはかつたこと。
7. 脚註により内容を補足し、理解を助けたこと。

以上のような主旨で本書を編纂したのであるが、それらの企圖



は著者の獨善であるかも知れないし、また不充分であるかも知れないのであつて、大方諸賢の御批判を賜わらば著者の光榮はこれに過ぎるものはない。

なお本書のような廣い範圍に亘る工業化學の各分野を一人の著者で編纂するのは甚だ困難な仕事であつて、誤謬、陳腐、脱落その他の缺陷があることをおそれるものである。これらの點に關し著者に對して御指示の勞を賜わらば著者は眞に衷心から感謝する次第である。

1947年10月

著者識

目次

第1編 無機工業化學

第1章 化學工業總論	1
第1節 化學工業	1
第2節 化學工業の發達	2
第3節 化學工業の要素	3
第2章 化學機械	7
第1節 化學機械用材料	7
第2節 粉 碎 機	9
第3節 混合機・攪拌機・捏和機	14
第4節 分 離 機 械	15
第5節 濾 過 器	18
第6節 蒸 發 器	23
第7節 乾 燥 器	25
第8節 蒸 溜 器	27
第3章 水	31
第1節 天然水及び純水	31
第2節 水の硬度	32
第3節 飲料水	35
第4節 工業用水	36
第5節 下水及び廢水	37
第4章 硫 酸	39
第1節 總 論	39
第2節 硫酸の原料	40

第3節	鉛室式硫酸製造法	41
第4節	接觸式硫酸製造法	45
第5章	窒素工業	50
第1節	總論	50
第2節	アンモニア及び硫安	51
第3節	石灰窒素	58
第4節	硝酸	59
第6章	肥料	63
第1節	總論	63
第2節	窒素肥料	64
第3節	磷酸肥料	65
第4節	カリ肥料	68
第5節	新合成肥料・濃厚肥料・化成肥料	70
第7章	ソーダ工業	72
第1節	炭酸ソーダ	72
第2節	苛性ソーダ	79
第3節	鹽素・晒粉・鹽酸	82
第8章	窯業	87
第1節	ガラス	87
第2節	陶磁器及び瑠璃鐵器	91
第3節	セメント	97
第9章	冶金	104
第1節	採鑛及び冶金總論	104
第2節	金・銀及び水銀の冶金	107
第3節	銅の冶金	109
第4節	鐵の冶金	112

第5節	亞鉛・鉛・錫	117
第6節	クロム・マンガン・ニッケル	119
第7節	アルミニウム・マグネシウム	120
第8節	合金	123
第9節	鍍金	126
第10章	顔料	129
第1節	總論	129
第2節	白色顔料	130
第3節	赤色顔料	132
第4節	褐色顔料	133
第5節	黄色顔料	133
第6節	青色顔料	134
第7節	綠色顔料	134
第8節	黑色顔料	135
第11章	無機工業藥品	137
第1節	還元剤	137
第2節	酸化剤	138
第3節	雜種藥品類	142

第2編 有機工業化學

第12章	燃料	145
第1節	總論	145
第2節	固體燃料	147
第3節	石油・人造石油・石油代用燃料	150
第4節	石炭ガス	156
第5節	發生爐ガス	161

第6節	水性ガス	164
第7節	特殊ガス燃料	167
第13章	油 脂	169
第1節	油脂の化学	169
第2節	油脂の採取法	173
第3節	硬化油	175
第4節	石鹼・脂肪酸・グリセリン	177
第5節	硫酸化油・フクチス・リノリウム	181
第14章	塗 料	183
第1節	總 論	183
第2節	ペ イ ン ト	184
第3節	ワ 二 ス	185
第4節	船底塗料・發光塗料・防火塗料	186
第15章	天然樹脂及び合成樹脂	188
第1節	天 然 樹 脂	188
第2節	合 成 樹 脂	189
第16章	ゴ ム	196
第1節	總 論	196
第2節	ゴムの製造	197
第3節	再生ゴム及び合成ゴム	200
第17章	香 料	203
第1節	總 論	203
第2節	テルペン類	204
第3節	芳香油の採取法	207
第4節	主要なる香料	207
第18章	染料及び染色	210

第1節	コールタール	210
第2節	染料中間物	212
第3節	染 料	215
第4節	染 色	226
第19章	紡 織 織 維	231
第1節	天 然 織 維	231
第2節	人 造 織 維	237
第20章	織 維 素	244
第1節	總 論	244
第2節	パ ル プ	245
第3節	紙	248
第4節	硝酸纖維素及び醋酸纖維素	250
第21章	砂 糖 及 び 澱 粉	253
第1節	炭 水 化 物	253
第2節	主 なる 糖 類	255
第3節	澱 粉	261
第22章	酸 酵 工 業	264
第1節	酵 素	264
第2節	酸酵と微生物	266
第3節	ア ル コ ー ル	267
第4節	清 酒	271
第5節	麥 酒・葡 萄 酒	274
第6節	醬 油・味 噌・酢	276
第23章	蛋 白 質・革・タンニン	280
第1節	ア ミ ノ 酸	280
第2節	蛋 白 質	282

第3節	タンニン類	286
第24章	火薬・花火・マッチ	290
第1節	火薬	290
第2節	花火とマッチ	293
第25章	有機工業薬品	295
第1節	炭化水素の置換体	295
第2節	アルコール類	296
第3節	アルデヒド及びケトン	297
第4節	有機酸類	298
第5節	エーテル及びエステル類	300

索引

第1篇 無機工業化学

第1章 化学工業総論

第1節 化学工業

1. 化学工業の意義 化学工業は主として物質の化学的変化を應用する生産工業である。化学工業には多くの種類があつて、衣、食、住等我々の日常生活と密接な關係を持ち、農業や商業とも關係深く、人類の福利を來たす上に極めて大切なものである。

2. 化学工業の種類 化学工業の主要なものを分類して掲げて見ると次の如くである。

- I. 無機化学工業 主として無機化合物を製造する化学工業
 1. 酸 アルカリ工業 硫酸、硝酸、炭酸ソーダ、苛性ソーダ等を造る工業
 2. 肥料工業 硫酸、過磷酸石灰等を製造する工業
 3. 窯業 ガラス、セメント、陶磁器等を造る工業
 4. 冶金 鐵、銅、亜鉛等の金属及び合金を造る工業
 5. 顔料工業 亜鉛華、鉛白、鉛丹その他の色材を造る工業
 6. 無機工業薬品工業 重クロム酸カリ、硫化ソーダ等の薬品を造る工業
- II. 有機化学工業 主として有機化合物を製造する化学工業
 7. 燃料工業 ガス、コークス、石油、人造石油等を造る工業
 8. 油脂工業 油脂の採取、硬化油、石鹼等の製造を行う工業
 9. 塗料工業 ペイント、ワニス等の製造を行う工業
 10. 香料工業 樟腦、薄荷、人造香料等の製造を行う工業
 11. ゴム工業 ゴム製品、合成ゴム等を造る工業
 12. 合成樹脂工業 ペークライト、有機ガラス等を造る工業

- | | |
|--------------|---------------------------|
| 13. 染料工業 | 合成藍, アリザリン, 其他多數の染料を造る工業 |
| 14. 染色工業 | 織物, 纖維等に染色を行う工業 |
| 15. 纖維素工業 | 紙, 人絹, スフ, セルロイド等を造る工業 |
| 16. 製糖工業 | 甘蔗, 甜菜等から砂糖を造る工業 |
| 17. 酸酵工業 | アルコール, 清酒, 麥酒, 醬油等を造る工業 |
| 18. 製革工業 | 皮を鞣して革を造る工業 |
| 19. 火薬工業 | ダイナマイト, 綿火薬, 花火等を造る工業 |
| 20. 有機工業藥品工業 | 醋酸, メタノール, ホルマリン等の藥品を造る工業 |
| 21. 醫藥品工業 | 消化劑, 下熱劑, アルカロイド等の醫藥を造る工業 |

第2節 化學工業の發達

1. 世界の化學工業 世界の化學工業の發達を見るに、古代に於ては工業というようなものはなかつたけれども、**金銀の製鍊, ガラス, 陶器, 石鹼**等の製造, **酒類の醸造, 衣類の染色**等の技術は非常に古くから知られていたものである。しかしこれらは小規模の製造技術にすぎなかつたもので、化學工業らしいものが現われて來たのは18世紀の後期(1790年頃)から**硫酸, ルブラン法ソーダ**(1794年)等の製造が始つて以來のことである。そして多くの化學工業が續々と起つて來たのは19世紀の後期(1860年頃)からであつて、**人造肥料**(1846年), **ソルベー法ソーダ**(1862年), **合成藍**(1880年), **接觸式硫酸**(1890年)等の製造が大規模に開始されて來たのである。その後化學工業は長足の進歩を遂げ、近代に入つて窒素固定工業が勃興し(1905年), 中でもハーバーの**アンモニア合成工業**(1911年)が成功するに至つて化學工業は新時代を劃することゝなつた。そして最近には化學工業は更に新しい方面に進展して、**人造石油, 合成ゴム, 合成纖維**等までも製造されるようにな

1) 空氣中の窒素からアンモニアを製造することゝハーバー(Haber)によつて發明され、ボッシュ(Bosch)によつて工業化されて以來肥料工業は一大躍進を遂げた。

り、その勢の進むところ果して何處まで到達するか測り知れない狀勢となつて來た。これは實に化學研究の賜物である。

2. 我國の化學工業 さて我國の化學工業の發達を顧みるに、**醸造, 窯業, 染色**等の技術は古くから發達していたけれども、明治の始め(1870年頃)までは殆んど化學工業らしいものは無く、明治の初期に始めて**セメント, 洋紙, ビール, 硫酸**等の製造が小規模に開始されたのに過ぎなかつた。我が國の化學工業が發足の緒に就いたのは明治13年(1880年)頃からであつて、歐米よりも約20年後れて出發したと見てもよからう。我が國の化學工業として比較的早く起されたものは**火薬**(1881), **石鹼, 肥料**(1885), **砂糖**(1895), 等の製造工業であつて、明治の後期から大正にかけては、**セルロイド**(1910), **染料, 板ガラス**(1916), **ソーダ**等の製造が大規模に開始せられ、更に昭和に入つてからは**合成アンモニア, 人造絹絲**, その他諸種の化學工業が大々的に起されて、正に世界の水準に達したばかりでなく、**硫酸, 板ガラス, 陶磁器, セルロイド, 人造絹絲**等の製造は世界に冠絶するようになり、硫酸, その他多くの化學製品は世界で2~3位を占めるようになったのである。なお今次の戦争の直前からは外國資源に依存しないという國策の下に、**人造石油, 合成ゴム**, その他の合成品, 人造品, 代用品等の製造工業が起されるようになった。然るに戦争の終結と同時に各般の事情は一變するに至つたのである。

從來我が國の化學工業は歐米の化學工業を移植して發達して來たものであるが、今後は専ら我々の努力を以て世界の平和と人類の福祉増進に寄與するための化學工業を盛にせねばならない。それには先ず以て工業化學の基礎を確實に學んでおく必要がある。

第3節 化學工業の要素

化學工業を起しこれを經營するには、(1)資本, (2)原料, (3)勞力, (4)技術, (5)營業の5要素が必要である。

1. 資本 化學工業を起すには資本が必要である。殊に近年は大資本を投じて化學工業を大規模に行い、又同時に多角經營を行う傾向が著しくなつて來た。

大規模に化學工業を行うと次のような利益がある。

- (1) 生産量の割合に資材の必要量が少なくてすむ。
- (2) 燃料、動力、勞力等に要する經常費が大いに節約される。
- (3) 副生物、廢物等が有利に利用される。
- (4) 多角經營が合理的に行われる。
- (5) 結局生産費が低下して大きな利益があげられる。

化學工業の多角經營というのは一つの化學工業に關聯した數種の化學工業を同時に經營することである。一つの化學工業を營むためにそれに必要な原料、補助藥品等の製造をも合せて行い、また主産物の外に生成する副生物、廢物等を利用する工業をも行い、更にまた主産物を原料として他の製造工業をも合せて行うというのが多角經營である。多角經營を行えば物資の運用が



第1圖 化學工業の多角經營 (太字は製品を表わす)

合理的に行われ、生産費は低下し、利益が大となるのが普通である。

2. 原料 化學工業の原料は安く多量に得られなければならない。多量に得られると推測したものが案外少量しか得られなかつたり、又安いと思つた原料が案外高價についたりして事業を失敗することが屢々ある。化學工業原料として安く多量に得られるものは次の如きものである。

空氣	酸素、窒素、アンモニア、硝酸、硫酸等の原料
水	水素、アンモニア、硬化油、人造石油等の原料
石炭	コークス、ガス、染料、醫藥、人造石油、合成樹脂等の原料
石灰石	石灰、セメント、ガラス、カーバイド等の原料
黄鐵礦	主として硫酸の原料

化學工業の原料を分類すると次の2大別となる。

- (1) 鑛産物 鑛石その他金屬鑛石、石炭、石油、食鹽等
鑛産原料は概して分布が地方的に偏つていて又その埋藏量に限りがある。
- (2) 農産物 穀類、芋類、甘蔗、甜菜、木材等

農産原料は比較的普遍性があり又永久に收穫出来るという特長がある。然しながら農産原料は氣候によつて收穫に多寡があり、又化學工業原料としては比較的高價であることが缺點である。(水産物は農産物に準ずる)

我が國に於ける化學工業原料の比較的豊富なものと缺乏せるものとをあげて見ると大體次の如くである。

豊富な原料	石炭、石灰石、黄鐵礦、木材、魚油、その他海産物
缺乏せる原料	金屬鑛石、石油、食鹽、カリ、ヨム等

3. 勞力 勞力は豊富で安いことが必要である。従來我が國は歐米に比して勞銀が安いのでよく工業競争に打ち勝つたのであるが、今後は必ずしも安い勞力が得られるとは限らないから深く考慮せねばならない。

- 1) 石灰は工業上最も安價な鹽基である。
- 2) 硫酸は工業上最も安價な酸である。

化學工業には**勞力、電力、燃料**等が安價に得られることが大切な要素であるから、**工場**の位置を選定する場合にはこれらの要素と、原料、製品等の輸送關係とをよく睨み合せてその選定を誤らぬようにせねばならない。

4. **技術** 化學工業を営むには技術が生命である。そして技術は**化學的技術**と**機械的技術**との二つに區別することが出来る。

(1) **化學的技術** 化學變化を工業的に應用する技術であつて、**工業化學**又は**應用化學**というのがこれである。近年工業化學は著しく進歩し高度化して來たから一刻もその研究を怠つてはならない。工業化學の基礎は主として**有機化學、無機化學**及び**物理化學**である。

(2) **機械的技術** 化學工場の機械的操作を行う技術であつて、**化學工學**又は**化學機械學**というのがこれである。化學工學は工業化學の原理を實際に工業化する上に甚だ重要であつて、近代化學工業の成果は化學工學に負うところが極めて多い。化學工學の基礎は主として**物理學**及び**數學**である。

工業化學と化學工學とは化學工業を支える兩柱であり、又化學工業を押し進める車の兩輪である。これらの技術を一括すれば**科學技術**となるわけであるが、化學工業は眞に科學技術の上にしつかり**根底**を置いたものでなければならぬ。そして飽くまでも**科學研究**を進めて行かねばならないのである。

5. **營業** これは原料の購入、製品の販賣等を行う仕事であつて、營業の巧拙は化學工業の成否に關係すること極めて重大である。そして營業は技術と密接な連絡を保ち、あくまでも技術を根幹として營業方針を割り出したものである。もしも營業によつて技術が左右されるようになると技術が不合理な方向へゆがめられる恐れがある。

製品が賣れさえすればよいという考えをすて、**技術的良心**のもとに合理的な優良な製品を造るよう**心掛けたい**ものである。

1) 工場位置の選定には**工場用水**に重點をおく場合もある。例えば製紙工業、醸造工業、人造絹絲工業等がその例である。

第2章 化學機械

第1節 化學機械用材料

化學工場では**實驗室**のように**ガラス器具**で化學反應を行わしめることはでき難いから**適當な材料**を用いて**機械装置**を造らねばならぬ。機械装置の強さからいへばなるべく**鐵鋼**等の**金屬材料**を使用したいのであるが、取扱う藥品が**腐蝕性**の場合には**耐蝕性**のある他の材料を選ぶ必要がある。

1. **金屬材料** 金屬材料は一般に**機械的強度**が強く、**熱**及び**電氣の傳導度**が良く、従つて強度を必要とする機械類、熱の傳導を必要とする装置等に廣く用いられる。金屬材料は**酸に弱く**、**アルカリに強い**のが普通であるが、近年は各種の**耐蝕性合金**が製出され、化學工場では大きな便益を得ている。

2. **非金屬無機材料** 石材、セメント、陶磁器等は概して**耐熱性、耐蝕性**に富み、**酸に強く**、**アルカリに弱い**。機械的強度が金屬材料に及ばないのが缺點である。

3. **有機質材料** 木材、木綿、ゴム等の有機質材料は**獨特の性質**を持ち、**耐蝕性**も相當にあつて**便利な材料**であるが、**耐熱性に乏しい**のが缺點である。化學機械用材料及びその選定について第1表及び第2表を掲げる。

第1表 化學機械用主要材料

材 料	化 學 成 分 (%)	特 性	用 途
鐵 鋼	Fe (C 3~4, Si, Mn, P, S)	鑄造に便、濃硫酸に耐える	蒸發罐、各種装置一般
珪 素 鐵	Fe (C 0.5~1.6)	強靱、濃硫酸に耐える	タンク、強度を要する機械
不 銹 鋼	Si 14 前後を含む鑄鐵	硬く脆い、酸類に良く耐える	硫酸、硝酸等を扱う装置
18-8 不銹鋼	Cr 12~16 を含む鋼	強靱、稀酸に良く耐える	稀硫酸等を扱う機械
クロム-モリブデン鋼	Cr 18~20, Ni 7~12 を含む鋼	強靱、耐熱性、耐酸性甚大	硝酸取扱装置、高壓罐等
	Cr 4~6, Mo 0.2~0.5 を含む鋼	高温高壓の水素に耐える	高壓水素添加装置等

材 料	化 學 成 分 (%)	特 性	用 途
マンガン鋼	Mn 11~14 を含む鋼	硬くて、摩耗に耐える	粉碎機の粉碎面等
鉛	Pb (硬鉛は Sb 1.8 を含む)	柔軟、稀硫酸に良く耐える	稀硫酸を扱う装置の内張等
銅	Cu	熱傳導良、醋酸に耐える	蒸溜器、加熱管等
黄銅	Cu 60~80, Zn 40~20	稀鹽酸、食鹽水等に耐える	機械部分品、加熱管等
青銅	Cu 88~96, Sn 12~4	強く硬く、耐蝕性大	弁類、その他部分品等
磷青銅	P 0.1~1.0 を含む青銅	摩耗に耐え、耐蝕性大	機械装置の部分品等
アルミニウム青銅	Cu 89~95, Al 11~5	摩耗に耐え、耐蝕性大	ポンプ等の部分品等
モネルメタル	Ni 67, Cu 28, Fe, Mn, Si 等 5	加工容易、稀硫酸等に耐える	ポンプその他の機械
アルミニウム	Al (Si を含む、純度高き程優良)	酸に強く、アルカリに弱い	硝酸、醋酸等を扱う装置
熔融石英	SiO ₂	熱の急變に耐え、絶對耐酸	合成鹽酸等を扱う装置
ガラス	Na ₂ O, CaO, SiO ₂ 等	耐酸、耐蝕、機械強度小	藥品壘、内張等に使用
珪 礬 鐵 器	B ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ 等を含むガラスを引いた鐵板	清潔、破損し易く修繕困難	飲食物等を取扱う装置
耐酸陶磁器	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ 等	耐酸性甚大、破損し易い	純度を重んずる藥品の取扱装置
耐酸石材	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ 等	耐酸、耐熱性强し	硫酸製造塔などに使用
セメント	CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ 等	耐酸性弱し	タンクその他 (塗料を施す)
ゴ ム	炭化水素の硫化物	酸ミアルカリに耐え、熱に弱い	鹽酸等を扱い、内張に用いる
木 材	纖維素, リグニン等	比較的藥品類に耐える	木槽、濾槽その他
木 綿	纖維素	アルカリに強く酸に弱い	濾布その他
羊 毛	蛋白質	酸に強くアルカリに弱い	濾布その他

第2表 各種藥品を取扱う材料の選定

藥品の種類	機 械 装 置 の 材 料
鹽 酸 弗 化 水 素 酸	ゴム張、耐酸陶磁器、石英、モネルメタル、Ni-Mo-Fe-Mn 合金等 ゴム張、鉛、鐵(ポンプ等運動部分のあるものには不可)(珪酸質材料は不可)

藥品の種類	機 械 装 置 の 材 料
硝 酸	珪素鐵、耐酸陶磁器、18-8不銹鋼、アルミニウム (濃硝酸に使用)
磷 酸	ゴム張、耐酸陶磁器、鉛、18-8不銹鋼、珪素鐵
稀 硫 酸	鉛、耐酸石材、モネルメタル、珪素鐵等
濃 硫 酸	鑄鐵、銅、珪素鐵、耐酸陶磁器等
食鹽溶液	鑄鐵、銅、モネルメタル、青銅、セメント、木材等
苛性ソーダ溶液	鑄鐵、銅、銅(傳熱管等に使用)、ニッケル (濃苛性ソーダ溶液の場合)
鹽 素	鑄鐵、銅(水分を含まない鹽素のとき)、耐酸陶磁器、ゴム張、鉛張等
晒 粉 液	マイル張、セメント、鉛、銅、耐酸陶磁器、ゴム張等
鹽 酸	銅、アルミニウム、珪素鐵、18-8 不銹鋼等
高温高壓ガス	水素に對して:クロム鋼、クロム-モリブデン鋼; 窒素に對して:ニッケル鋼、ニッケル-クロム鋼等

第2節 粉 碎 機

セメント、過磷酸肥料、微粉炭等の製造、その他多くの固體を取扱う工場や選礦作業などに於ては固體を粉碎せねばならぬことが多い。

粉碎の目的は固體の表面積を増加させて化學反應を迅速容易ならしめる場合が多い。但し選礦作業の場合は礦物中の不用物を除くために先ず粉碎を行うのである。

粉碎を行うには先ず粗砕を行い、次いで細粉、微粉に碎いて行くのであつて粉碎機は次の3種に分類することができる。

- (1) 粗砕機 (2) 細粉碎機 (3) 微粉碎機

なお木材のような纖維組織を持つているもの、石炭のような脆いもの、濕つた粘土のような粘着し易いもの等を碎く特殊の粉碎機を碎解機と稱している。

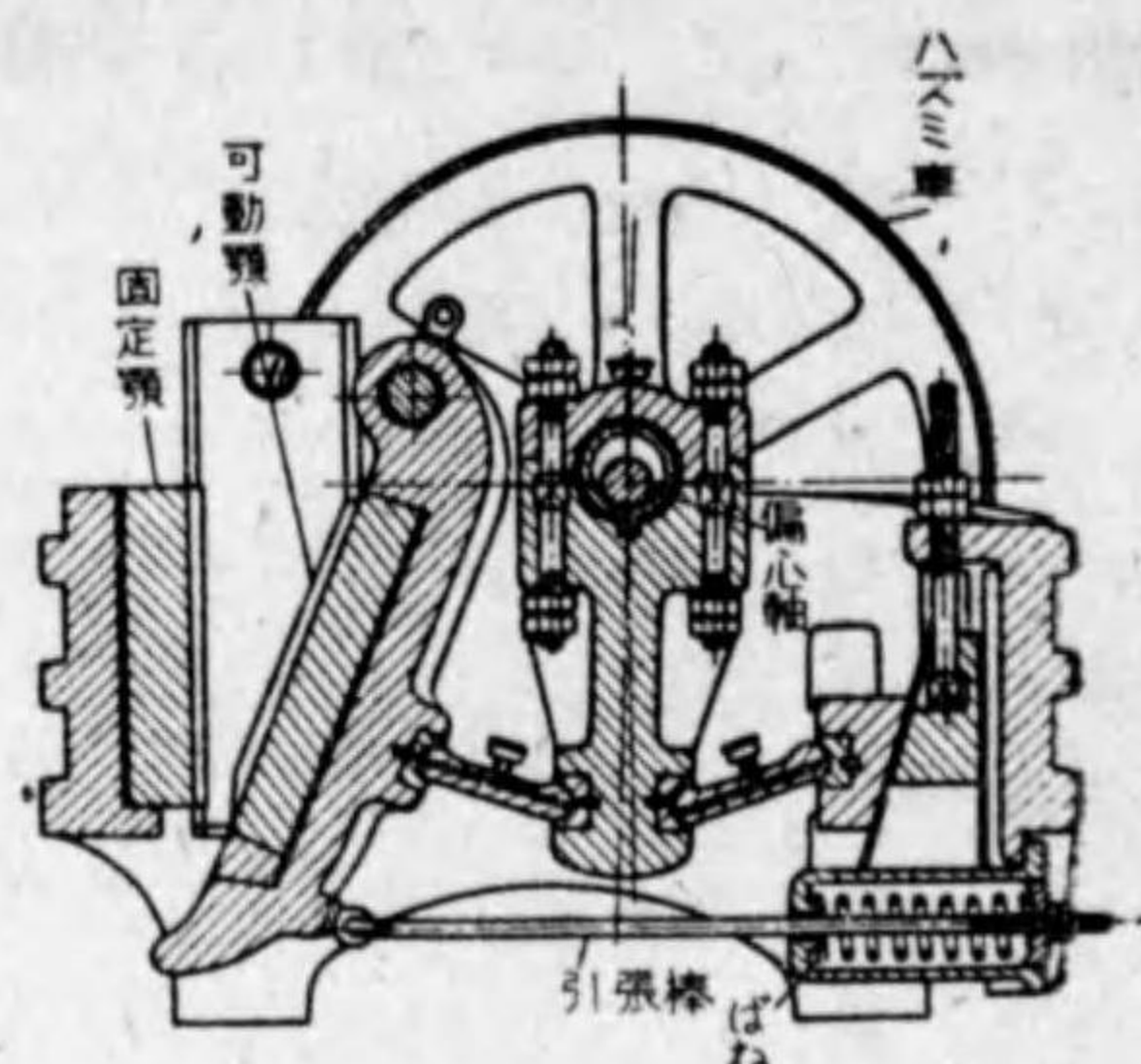
1. 粗砕機 粗砕機には咀碎機と旋回粉碎機の2種ある。

- (1) 咀碎機 (Jaw crusher) これは顎で物を咀む原理を應用したものであ

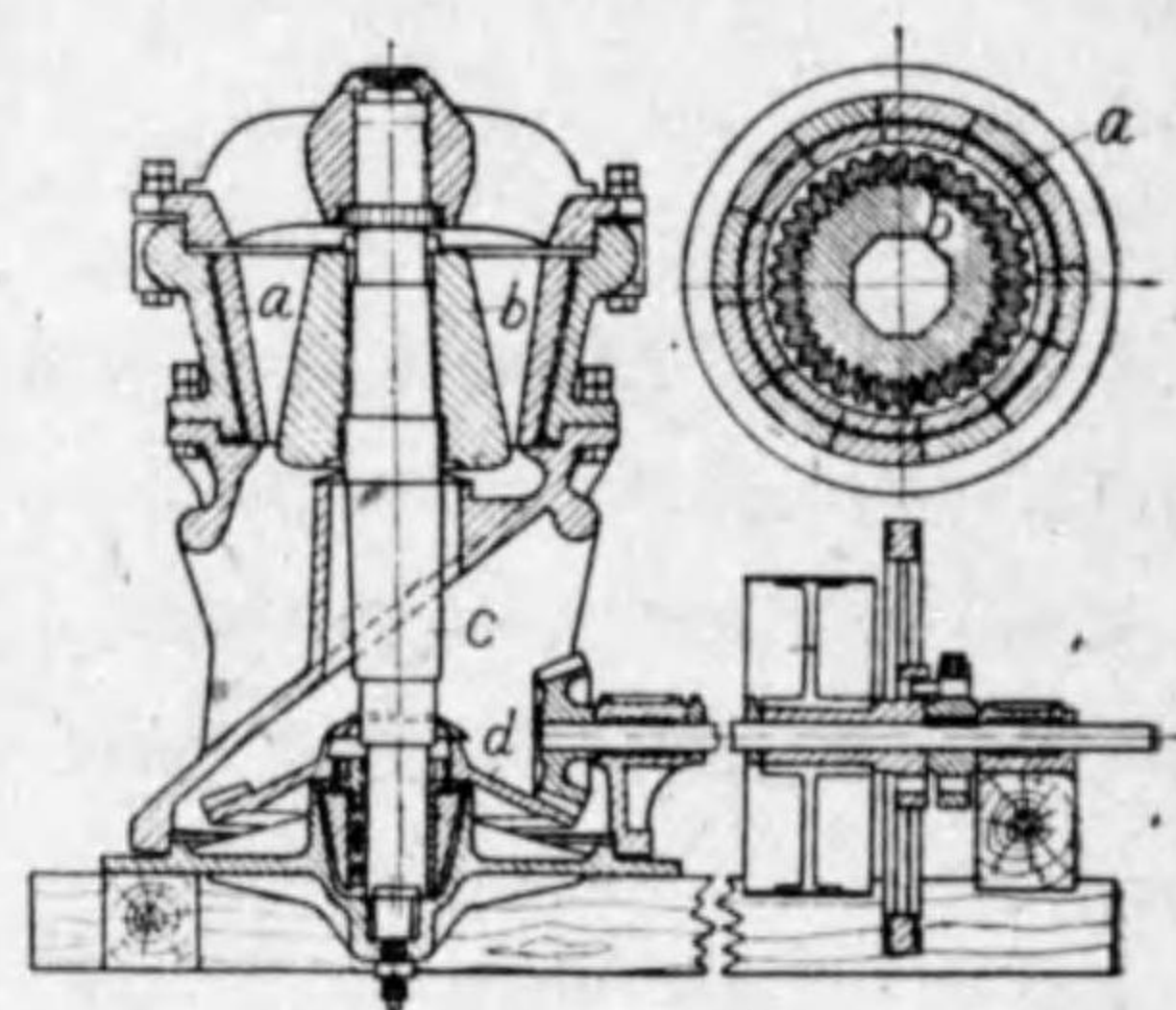
つて、2個の顎板を向い合せておき、その一方を固定し、他方を往復運動で動かしてその間で原料をかみ砕くのである。咀嚼機は最も普通に用いられる粗碎機である。

(2) 旋回粉碎機 (Gyratory crusher) これは恰も振り鉢の底を抜いたものの中へ太い振りこぎを差し込んで、振りこぎを廻しながら物を砕くような仕掛けである。但し粉碎の仕方は殆んど壓力のみで砕くのであつて、振り潰す働きは無い。外側の中空圓錐形の粉碎面は固定して、内側の圓錐形粉碎面は軸につながつていて運動する。但しその運動は單なる回轉運動ではなくて、こまのように旋回運動をするのである。この旋回運動は軸の下部が回轉齒車の中心を外れて偏心的に連絡しているために起されるのであつて、丁度振りこぎのような運動をすることになる。上部から送入された原料は兩粉碎面の間に挟まれ、内側圓錐が外側圓錐に接近するときその壓力によつて原料が砕かれるのである。

旋回粉碎機は粉碎能力が極めて大きく、その割には動力の消費が少いので



第2圖 咀嚼機



第3圖 旋回粉碎機

a: 外側圓錐形粉碎面
b: 内側圓錐形粉碎面
c: 軸 d: 回轉齒車

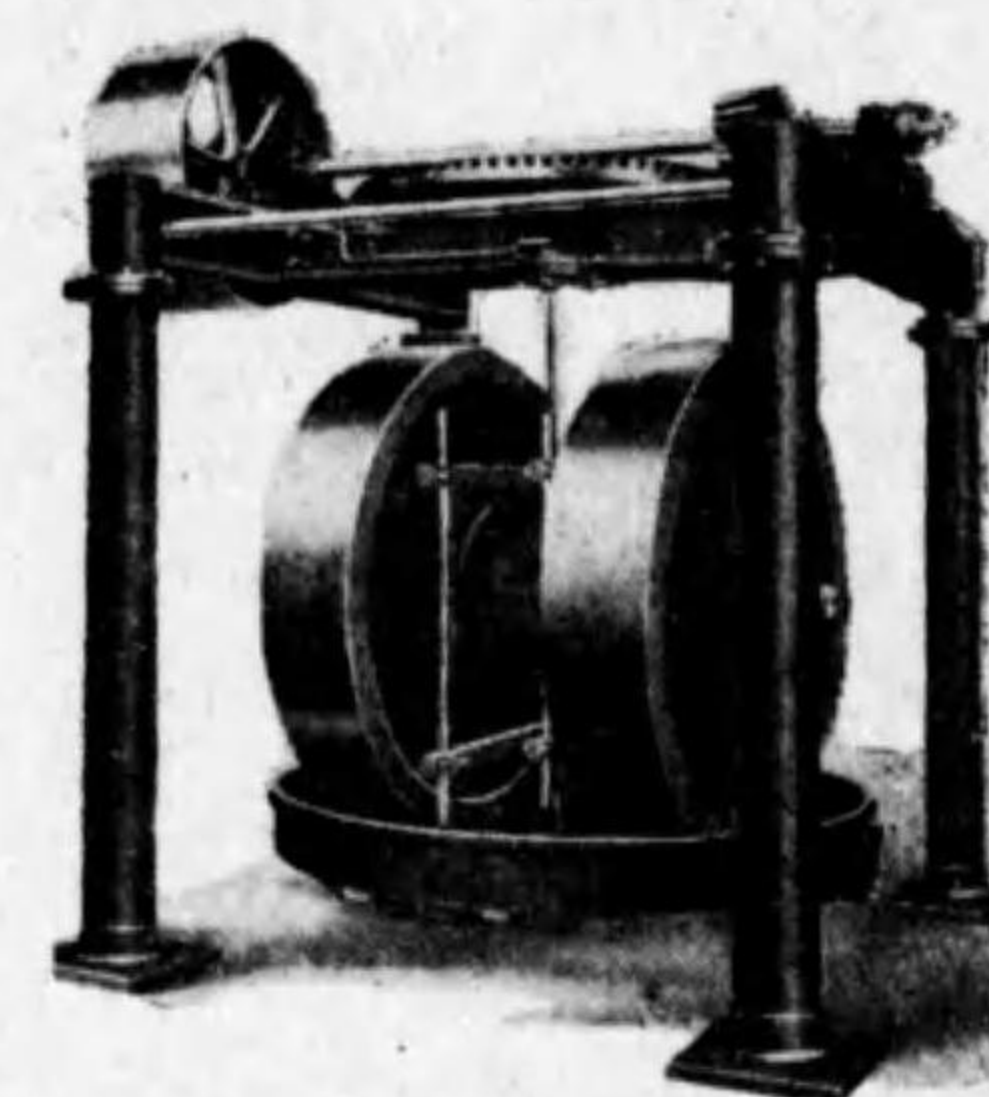
あつて、大規模の粉碎の場合に適した粉碎機である。

2. 細粉碎機 細粉碎機には次の4種あるが、最も普通に用いられるのはロール粉碎機とエッジランナーである。

(1) ロール粉碎機 (Roll crusher) これは2個の回轉ロールの間で原料を粉碎するものであつて、構造が簡單で、粉碎物の大きさが均一で而も粉碎能力が大きく、細粉碎機としては最も優秀なものである。

(2) エッジランナー (Edge runner)

これは鋼又は石材で造つた大きな重い太鼓形のロール2個を荷車の車のように一つの水平軸で連絡して、軸の中央にもう一つの軸を垂直に立て、これを齒車で回轉するようにしたもので、このロールを大きな丈夫な皿の上に乗せて回轉し、ロールの重さで原料を挽き潰すのである。エッジランナーはロールの重さで押し潰すという働きの外にロールの外側は内側よりも同時間に長い距離を走らねばならないから、皿とロールの間に絶えず多少の滑りがあるので、原料を擦り潰し混ぜ合わせるような働きもある。



第4圖 エッジランナー

エッジランナーは石のような硬い物を砕く場合にも用いられるが、また粘土、黑色火薬等の粘着性、可塑性のものを擦り潰したり混ぜ合せたりするのにも用いられる。なおエッジランナーは水を加えてしるこ状にして粉碎する場合にも用いられる。これを湿式粉碎 (Wet crushing) という。

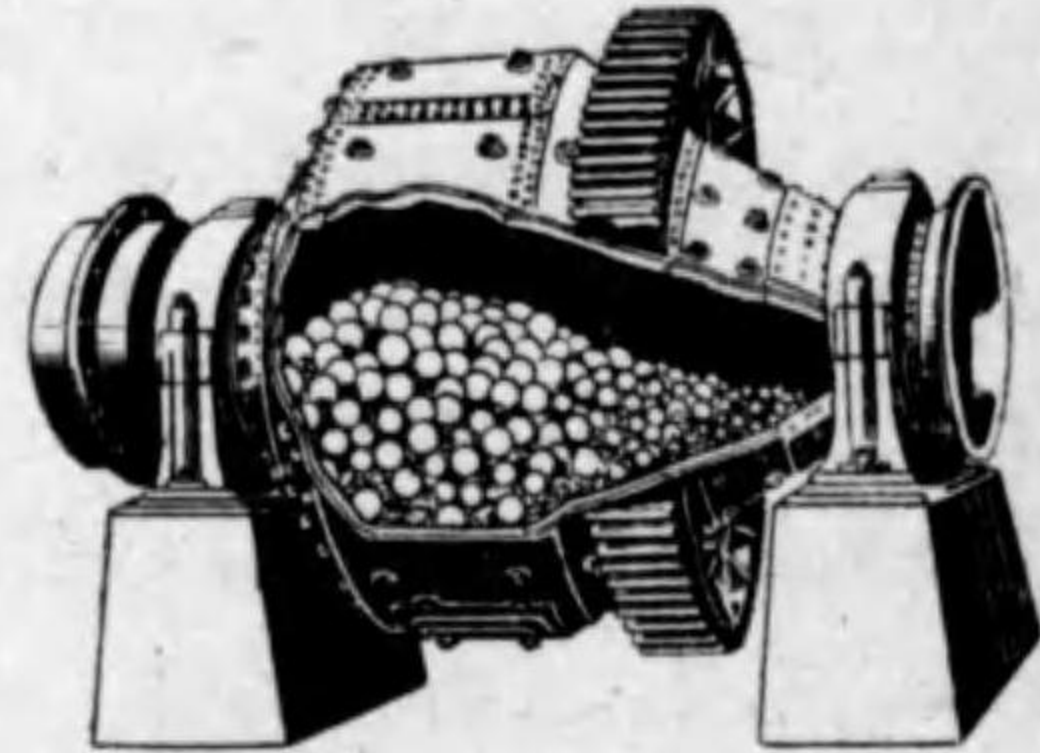
(3) コーヒーミル (Coffee mill) これは中空圓錐の内面にひだをつけたものの中に、もう一つの圓錐の外面にひだをつけたものを挿入して回轉し、兩粉碎面の齒と齒の間で原料を擦り砕く機械であつて、穀類その他柔いものを小

規模に粉碎する場合に用いられる。

(4) 搗臼 これは臼の中に杵を落下させてその衝撃によつて粉碎を行うものであるが、動力が多く消費され粉碎能力が小さく、あまり良くない粉碎機である。主に金鑛を粉碎するときなどに用いられる。

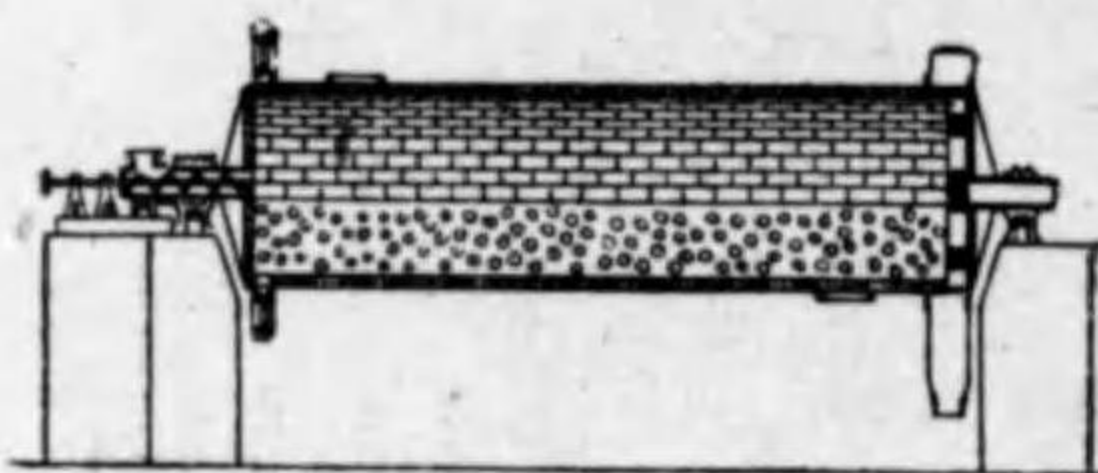
3. 微粉碎機 微粉碎機には凡そ次のような4種の機械がある。

(1) ボールミル (Ball mill) これは短い水平圓筒又は圓錐形の容器の中に多数の鋼球又は小石を入れ、これに原料を送入して圓筒を回轉し、球の落下衝突、もしくは球と球の間の摩擦によつて原料を微粉に碎くものであつて、甚だ優秀な微粉碎機である。



第5圖 圓錐形ボールミル

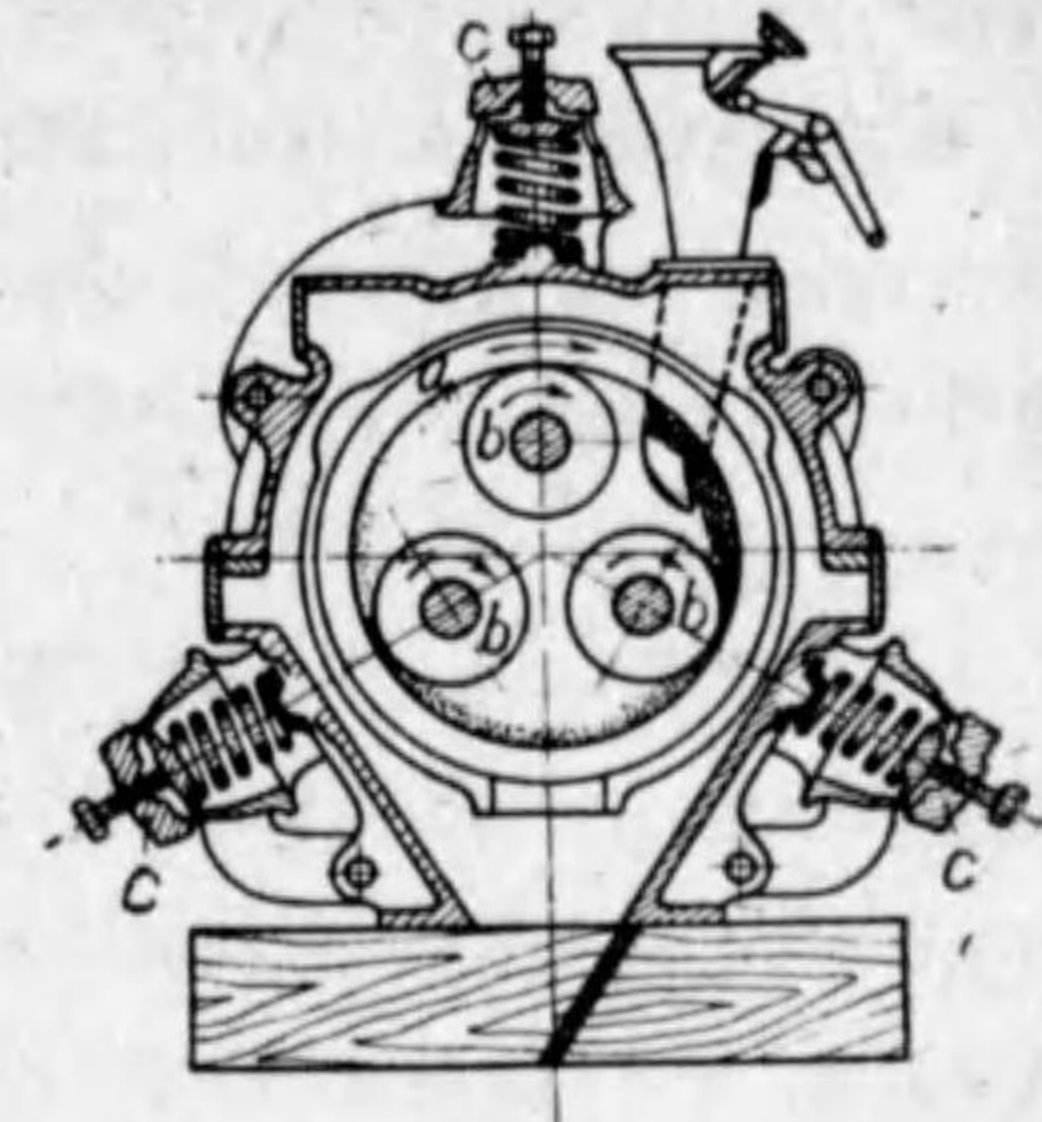
(2) チューブミル (Tube mill) これは細長い横置圓筒の中に多数のボールを入れて回轉し、原料を圓筒の一端から送入して粉碎物を他端から排出するようにしたものであつて、ボールミルと同様な働きがあるが、多量の原料を極めて微粉に碎くのに適している。ボールミル及びチューブミルはセメント工場、鑛石選鑛工場などで盛に使用される。



第6圖 チューブミル

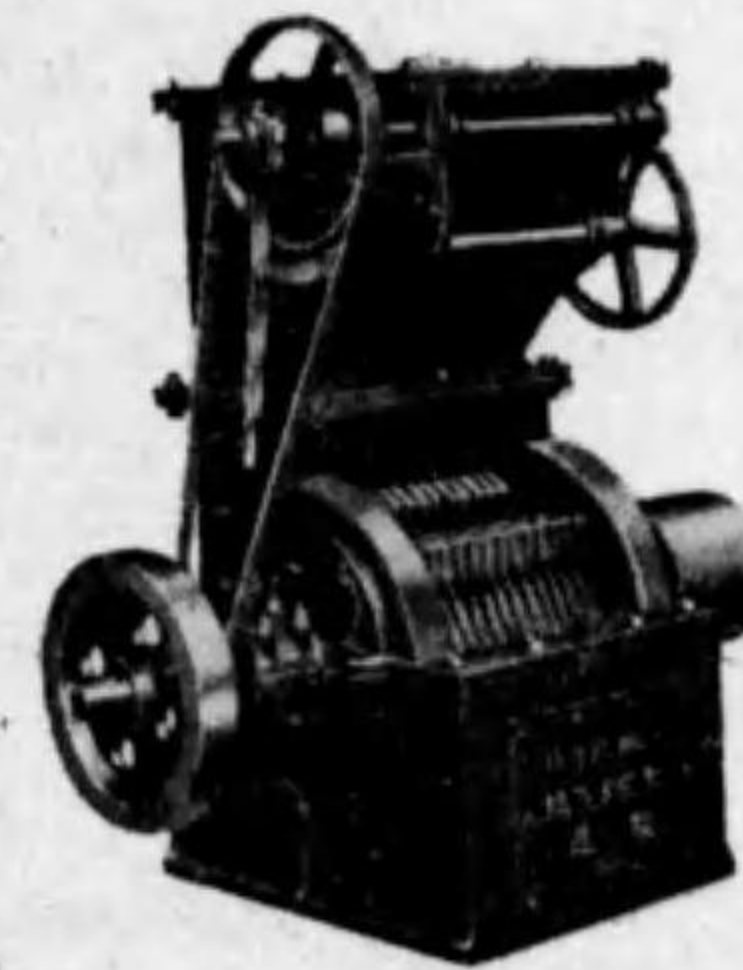
(3) 遠心ロールミル (Centrifugal roll mill) これは高速度に回轉する粉碎機で、遠心力によつて原料をロールと受輪との間に送り込み、ロールの壓力と擦り潰す働きとによつて微粉に碎く機械である。この微粉碎機には種々の設計考案があるが、何れも高速度の粉碎機であるから餘り硬いものを碎くと摩耗や破損が多くてよくないものである。

(4) 搗臼 これは豆腐屋が豆を擦り潰すのに用いる機械と同じもので、圓板状の石又は鐵の面に凹凸の溝を放射状に造り、これを2枚向き合せてその一方を回轉しながらその間で原料を擦り潰す機械である。ペイントの製造、チョコレート製造等の場合に用いられる。

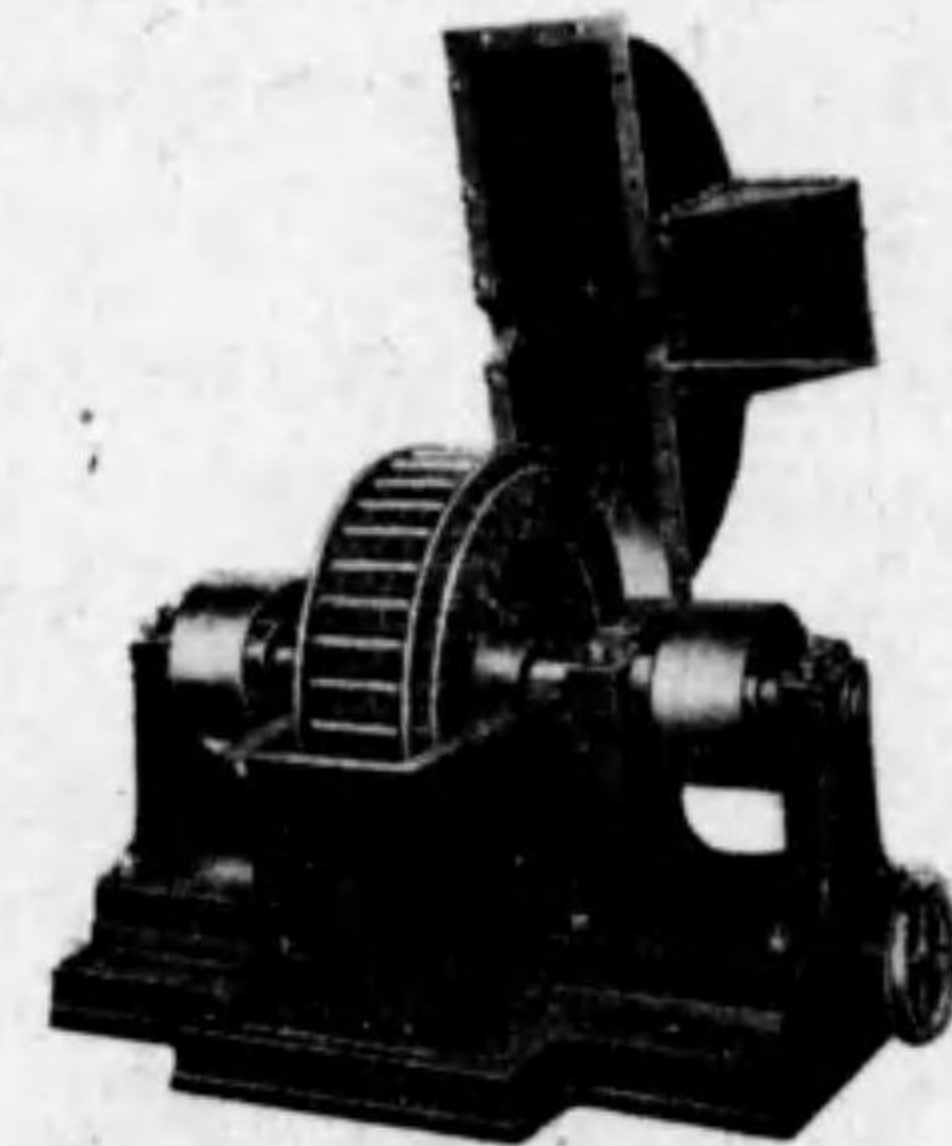


第7圖 遠心ロールミル (Kent式)
a: 受輪 (高速度で回轉する)
b: ロール (aの回轉に伴つて回轉)
c: ばね (bをaに押しつける)

4. 碎解機 (Disintegrator) 碎解機は急激な打撃又は引き裂くような働きで粉碎を行うもので、脆いもの、粘着性のもの、又は纖維組織のものを粉碎するのに適している。碎解機には次のような3種の型がある。



第8圖 ハンマー型碎解機



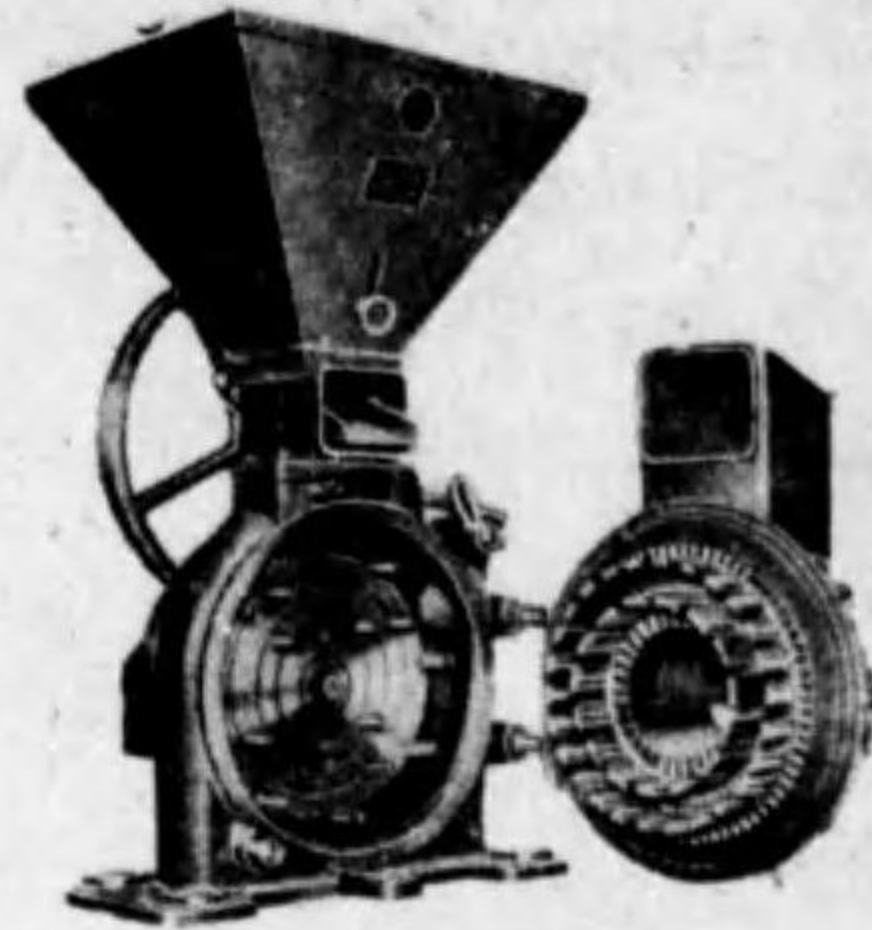
第9圖 籠型碎解機

(1) ハンマー型碎解機 これは圓板または軸の周縁に多数のハンマーがぶら下つていて、圓板又は軸の高速回轉によつてこのハンマーが回轉して原料を

打ち砕くものである。

(2) 籠型碎解機 これは多数の鐵棒を張り互した籠状の車を大小2個はめ込んで互に反對の方向に回轉し、鐵棒の打撃力によつて粉碎を行うものである。

(3) 角柱型碎解機 これは角型の擊柱を數個植えた回轉板に、齒輪状をなした固定板を向い合せ、回轉板の高速回轉によつて角柱の衝撃作用と引き裂きの作用を起させて粉碎を行うものである。



第10圖 角柱型碎解機
(奈頁式)

第3節 混合機・攪拌機・捏和機

物を混ぜ合わせる機械は便宜次の3種に區別することができる。

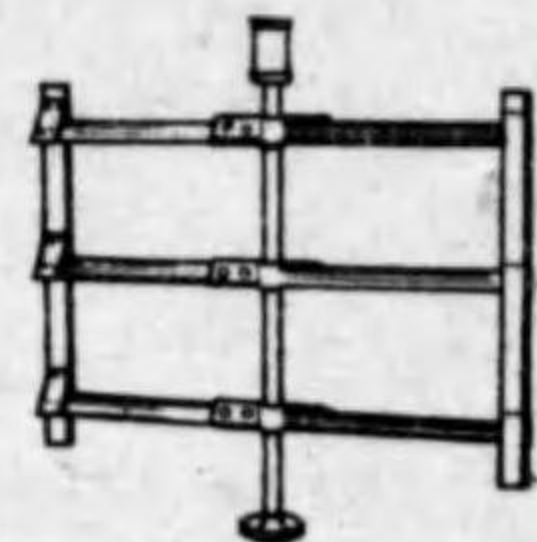
- (1) 混合機：固體と固體を混ぜ合わせる機械（砂+セメント+砂利等）
- (2) 攪拌機：液體と液體（又は少量の固體）（石油+硫酸、水+面粉等）
- (3) 捏和機：固體と液體（粘糊なもの）を練り混ぜる機械（小麦粉+水等）

1. 混合機 (Mixer) 混合機には横置の回轉圓筒の内部に柵板を取りつけたもの、螺旋型の軸を回轉して混合を行うものその他回轉鋤等種々ある。

2. 攪拌機 (Agitator; Stirrer) 攪拌機には回轉軸に權（細長い板）を取りつけたもの、プロペラ、螺旋軸、螺旋帶等を回轉するもの、タービン式のもの等種々ある。

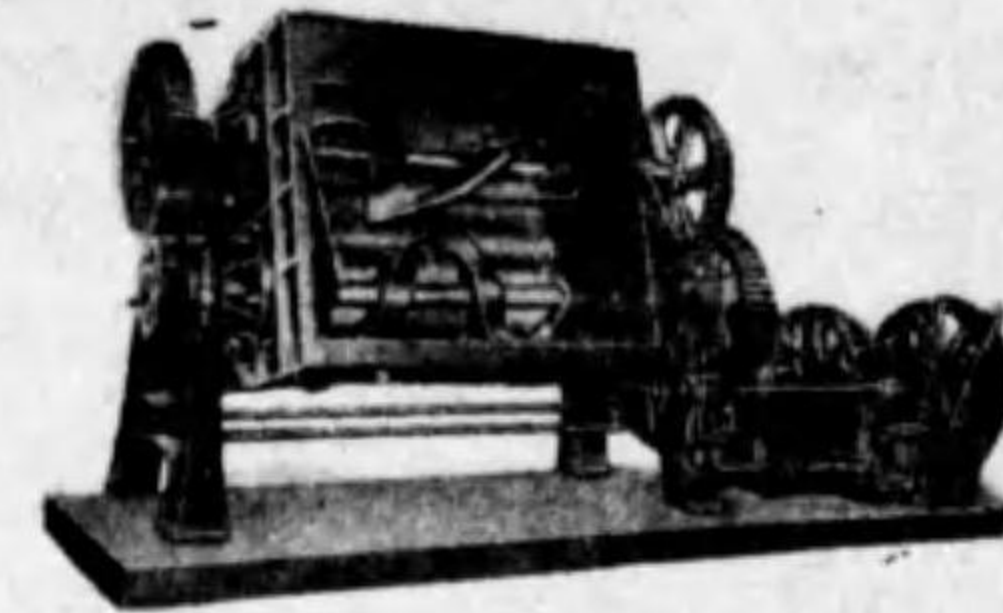


第11圖 圓筒混合機



第12圖 權型攪拌機

3. 捏和機 (Kneader) 捏和機にはへらを回轉するもの、太い丈夫な回轉腕を備えたもの等があり、またエッジランナーも捏和機として用いられることがある。



第13圖 捏和機

第4節 分離機械

化學工場では混合物から或る成分を分離しなければならぬ場合が非常に多いのであつて、分離操作は化學工場の重要な操作をなしている。

混合物の分離法を大別すると次の2種となる。

(1) 化學的分離法 これは溶劑、藥品等を用いて或る成分を抽出する方法であつて、例えば揮發油を用いて大豆から大豆油を抽出する方法、温湯を用いて甜菜から砂糖を抽出する方法、藥品を用いて不純物を抽出除去する方法等種々ある。抽出法を行うには殆んど抽出を終つた原料を新しい溶劑で處理し、殆んど使用を終つた溶劑で新しい原料を處理するという方針が望ましい。こうすると抽出は完全となり、しかも溶劑中の溶質の濃度が最大となり甚だ有利となる場合が多い。

(2) 機械的分離法 これは混合物中各成分の物理的性質の差異を利用して物理的もしくは機械的方法によつて分離を行うものである。機械的分離法には混合物の種類によつて種々の方法がある。次に固體、液體、氣體の3物質の内、各2物質の組合せによつて成つてゐる6種の混合物について分離法を考えて見よう。

1. 固體と固體の混合物 固體と固體の混合物の分離を行うには次のような方法がある。

- (1) 篩別法 これは篩を用いて固體粒の大小を分別する方法である。
- (2) 水滌法 これは流水を用いて固體粒の大小を分別し、又比重の異なる成

分を分離する方法である。固体粒の混合物を水と共に流せば大きな粒や重い粒は速く落下し、小さい粒や軽い粒は容易に沈降せず遠方に運ばれるから分離できる。粘土、澱粉等の精製、その他選鑛等に應用される。

(3) 風選法 これは固体粒の混合物に風を送つて粗粒と微粒を分別する方法であつて、篩別法では都合のわるいときに行われる。

(4) 浮游選鑛法 原鑛石の粉末に多量の水を加え、これに微量の樟腦油その他の油類を加えて機械的に激しく攪拌し、或は下方から空気を吹込んで攪拌して微細な泡沫を生ぜしめると、鑛石は泡沫と共に浮び、廢石その他不用品質が沈降して除かれる。

(5) 磁氣分離法 固体粒の中に鐵片、鐵屑、磁鐵鑛等の磁性のあるものが混じつてゐる場合には電磁石を用いて分離することができる。

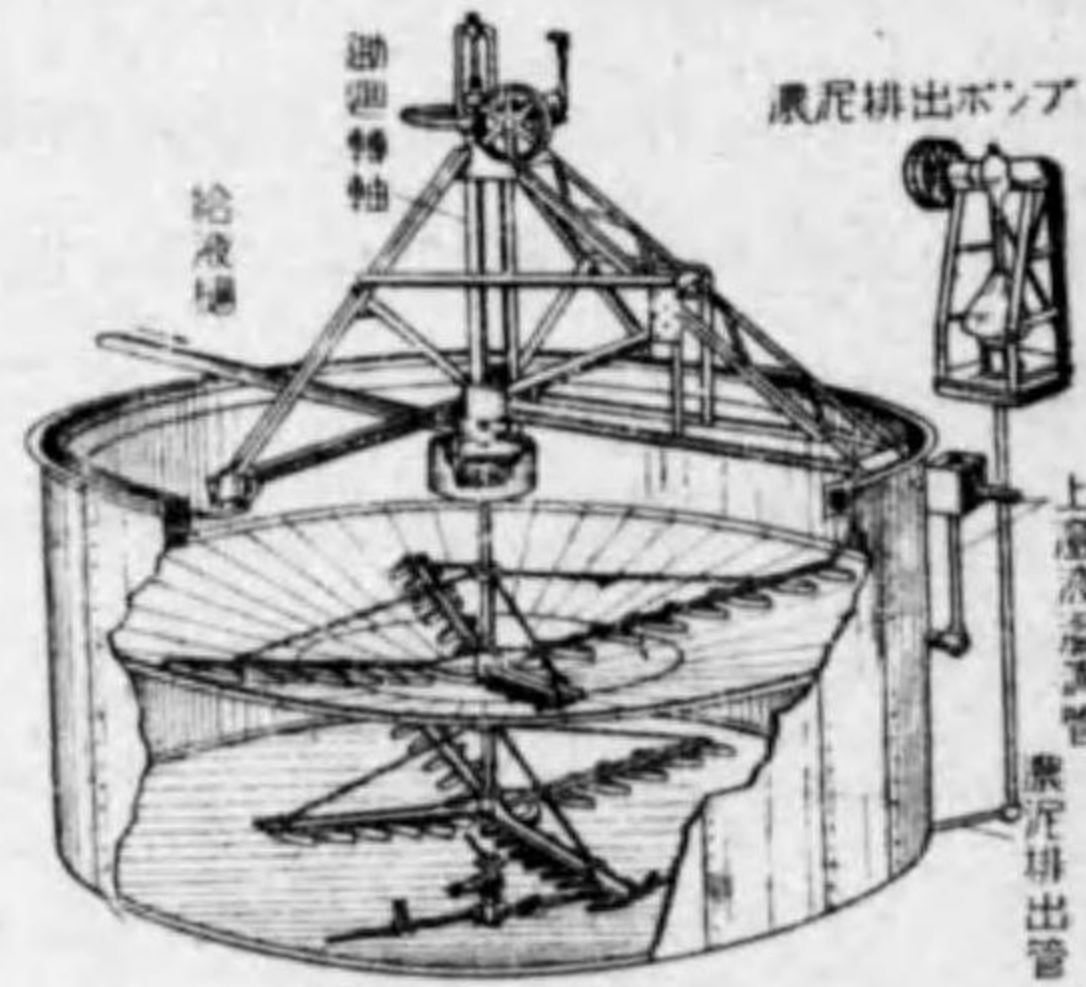
2. 固体と液体の混合物 固体と液体の分離法には次の4種がある。

(1) 沈澱法 これは液体中に浮游している固体粒を重力によつて沈澱させる方法であつて、多量の液体中に固体

粒が混じつてゐる場合に豫め大部分の液体を除去する場合に有利に行われる。沈澱器の一つとして甚だ優秀な性能をもつものに**ドル沈澱器** (Dorr thickener) というのがある。これは

大きな浅い圓筒形のタンクで、固体粒を含んだ液体をその中央上面に静かに流し込むのである。すると固体粒は次第に沈降し、清澄液はタンクの周縁から溢れて出る。タンクの底は幾分圓錐

状をなしてそこに回轉鋤が備えてあつて静かに回轉し、沈澱した泥状物を中央の凹所に集め、これをポンプで抜き出すようにしてある。



第14圖 ドル沈澱器(2段式)
上段の沈澱物は中央の孔から下段に下る

(2) 濾過法 これは後の濾過器の處で述べる。

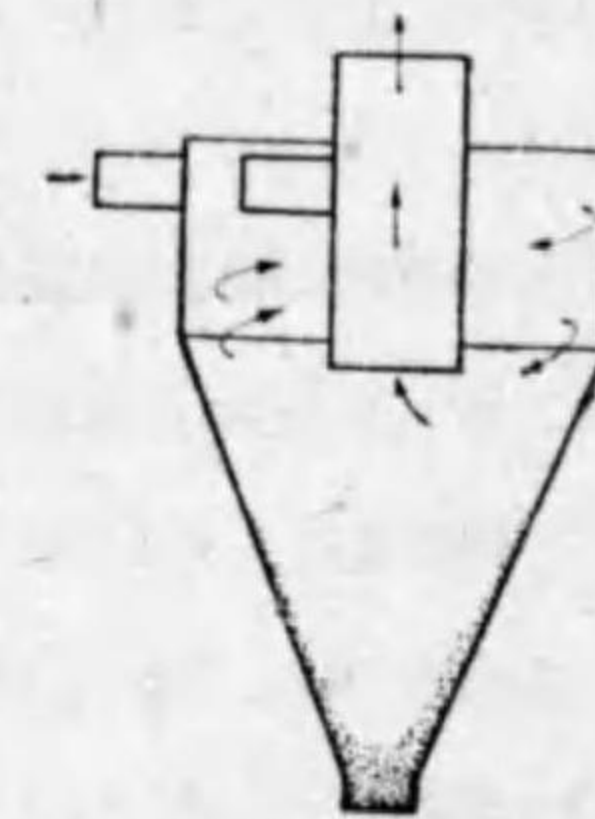
(3) 壓搾法 これも便宜濾過器の處で述べる。

(4) 遠心分離法 これも便宜濾過器の處で述べる。

3. 固体と氣體の混合物 固体と氣體の分離法には次の5種がある。

(1) 除塵室 (Dust chamber) 固体の微粒を含んだ氣體を大きな室に送入して、氣體の流速を減少させると固体粒は沈降して分離される。

(2) サイクロン (Cyclone) 旋風脱塵器 これは上部が圓筒形、下部が圓錐形になつた装置で、固体の微粒を含んだ氣體を上部圓筒の断面の圓に切線の方に急速に送入すると、氣體は螺旋運動をなし、氣體中の微粒は遠心力を受けて器壁にはねつけられ、器壁に沿つて下り、下部圓錐の先端に集つて排出され、微粒を失つた氣體は上部圓筒の中央に挿入してある排出管から上方に抜けて行くのである。



第15圖
サイクロン

(3) 袋濾器 (Bag filter) これは布製の細長い袋を用いて氣體中の固体微粒を濾過するのであつて、亞鉛華の採集、製粉工場、麥芽工場等に用いられている。

(4) 液体面に附着させる法 液体でぬらした板、コークス、金屬環等に氣體を衝突させると氣體中の塵埃等はぬれた面に附着して除かれる。

(5) コットレル電氣收塵器 (Cottrell precipitator) 微粒を含んだ氣體をコロナ放電を行いつゝある高壓電極間に送ると、微粒が帯電して一方の電極に引き寄せられて沈積する。これは鑛煙の處理、セメント爐ガスの除灰、接觸式硫酸製造の亞硫酸ガスの精製等に廣く應用されている。

4. 液体と液体の混合物 液体と液体の混合物には次の場合がある。

(1) 液体が2層となる場合 このときは1層宛抜き出す。(傾瀉法)

(2) 乳濁の場合 このときは加温法、遠心分離法又は高壓電氣法を行う。

(3) 溶液の場合 このときは蒸溜法を行う。

5. 液體と氣體の混合物 液體と氣體の混合物には次の2つの場合がある。

(1) 飛沫同伴 (Entrainment) これは液體が霧狀の微粒となつて氣體中に浮遊しているものであつて、このときは**そらせ板 (Baffle plate)** に氣體を衝突させて微粒を板に附着させるか、氣流に急速圓運動を與えて**遠心力**で微粒を外壁にはねつけるか、又は**高壓電氣法**を行う。

(2) 溶解ガス 氣體が液體に溶解している場合には加熱、減壓、空氣吹き込み等の方法によつてガスを追い出すか、又は藥品を加えてガスと化合させて除く。

6. 氣體と氣體の混合物 氣體と氣體の分離法には次の3種がある。

(1) 液化蒸溜法 空氣から窒素と酸素を分けるとき等に行う。

(2) 吸着法 活性炭、酸性白土、シリカゲル等を用いて或る成分を吸着させて分離する。吸着したものは加熱によつて脱着させる。

(3) 吸収法 水、アルカリ等の藥品を用いて或る成分を吸収する。

第5節 濾過器

1. 濾過總論 濾過と濾材 濾過というのは多數の小孔を有する物體を通して液體を押し流し、以てその液體中に含まれている固體粒を分離する操作であつて、化學工場で最も廣く行われている操作である。濾過の場合に固體粒を留め、液體を通過させる目的に使用する物體を**濾材**と稱する。また糊狀の柔かい沈澱などを濾過する場合に珪藻土、細砂、木材パルプ、石膏、炭酸石灰等を加えて沈澱を濾し易くする場合がある。このように濾過を助ける目的で使用するものを**濾過助材 (Filter aid)**と稱する。

濾過器の分類 濾過器には多くの種類があるが、濾材の種類によつて分類すると次の3種となる。

(1) 砂 珪砂、大理石、パルプ、石綿等の層を使用するもの。これは沈澱

物を回収する必要がないときに用いられる。濾材は時々洗つて用いる。

(2) 木綿 麻、羊毛等で織つた織物、(ききまして金網)を用いるもの。織物の濾材を**濾布 (Filter cloth)**と稱する。濾布を用いる濾過器は最も普通である。

(3) 素焼圓筒 または素焼板などの多孔質の濾材を使用するもの。これは飲料水の濾過などに用いられ、細菌等を除去するのに都合がよい。

次に液體を押し流す方法によつて濾過器を分類すると次の5種となる。

(1) 重力濾過器 濾材の上に原液をのせ、重力によつて液を滴らせるもの。淨水場の濾過池や袋濾器等がこれに屬する。

(2) 真空濾過器 濾材の片側を減壓にして液を吸引するもの。原液にかゝる壓力は普通1氣壓以上にはならない。これは大型の回轉濾過器などに應用される。

(3) 加壓濾過器 壓力をかけて濾過するもので、次の3種がある。

(a) タンク濾過器 タンク内に濾過面を設け原液をそれに押し込む。

(b) 壓濾器 濾過板を多數重ねて原液を壓入する。

(c) 葉狀濾過器 多數の葉狀の濾過面に原液を壓入する。

(4) 壓搾機 固體中の液體を壓力によつて搾り出すもの。

(5) 遠心分離機 これは遠心力によつて液體をはね飛ばすか、または液體中の微粒を迅速沈澱させるものである。

次に最も普通に用いられる濾過器數種について述べて見よう。

2. 壓濾器 (Filter press) これは狭い場所に多くの濾過面を設け、原液をポンプで壓入して濾過を行うものであつて、濾過能力が大きく、各種の工場で一般に用いられる最も普通の濾過器である。壓濾器には多數の濾板を用いる。濾板の両面には凹凸のひだがあつて恰も洗濯板の波形面のようになつている。このひだ面に濾布をあて、次に**濾枠**を重ね、原液を濾枠に壓入すると、液は濾布を抜けて濾液がひだ面を傳つて流下し、濾滓は濾枠の中に溜る

のである。濾板と濾棒を交互に濾布を挟んで多数に並べ、全體をしつかりしめつけて原液を各濾棒

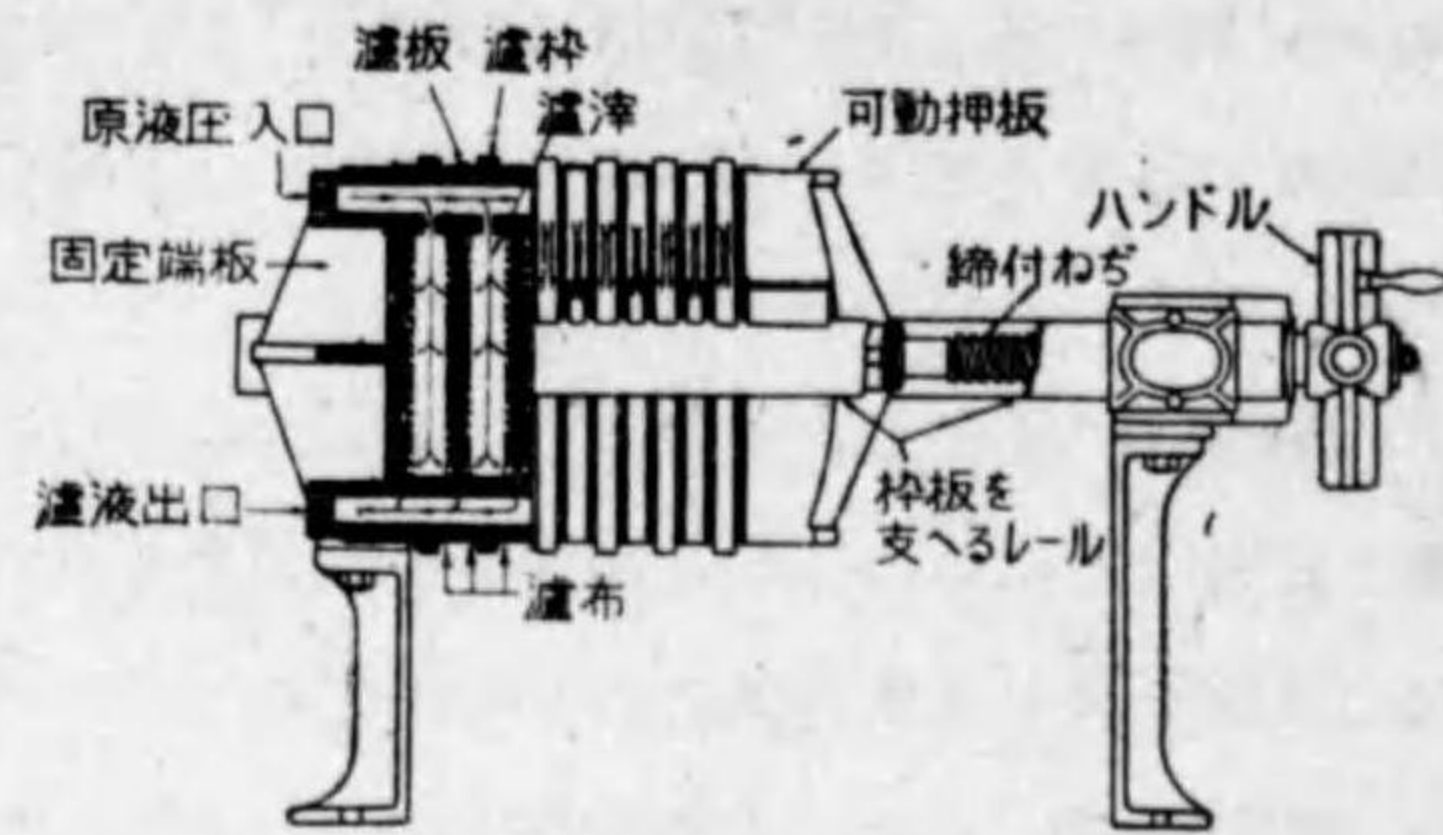
に送り、濾液を各濾板から排出させるのである。各濾棒には原液の入り込む孔があけてあり、各濾板には濾液の流出する孔があけてある。濾棒に濾滓が充満

したならば、必要に応じて水を通じて濾滓を洗滌し、濾棒を取りはずして濾滓を取り出すのである。

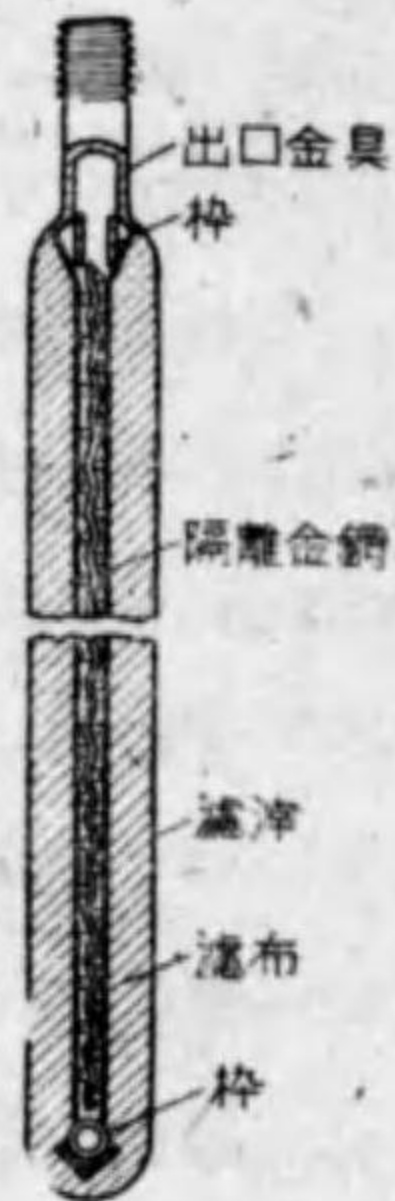
濾滓が餘り多く溜らないような原液であるならば、濾棒を用いなくて濾板のみを用いてもよい。この場合には濾板の濾過面を外縁よりも凹ませておくのである。すると兩濾板の間に空隙ができて棒の代りとなり、濾布と濾布との間が袋のようになってその中に濾滓が溜るのである。

壓濾器は萬能的な調法な濾過器であるが、濾滓の取り出しに手数がかゝるのが缺點である。

3. 葉狀濾過器 (Leaf filter) これは濾過面も多く、濾滓の取り出しが便利であるから、濾滓の多く溜るような場合に用いると便利である。棒に金網を張り全體を濾布で包み、濾液の流出管を棒に取り付けたものを濾葉と稱する。一つのタンクに多数の濾葉を吊し、タンクを密閉して原液をタンク内に壓入すると液は濾葉内に濾し込まれて濾液排出管から流出し、濾滓は濾葉の外部に附着するから適當なときにタンクをあけて濾滓をはぎ落せばよい。これが葉狀濾過器の特徴である。



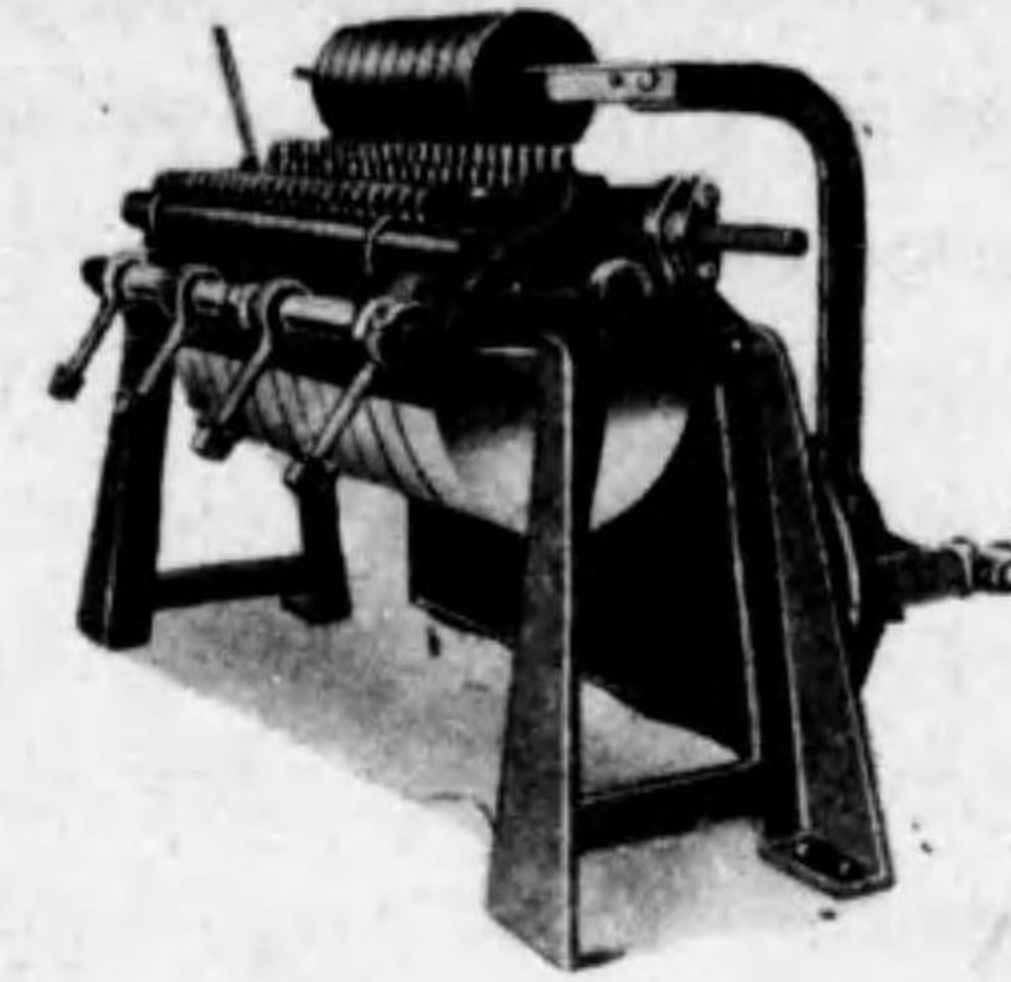
第16圖 壓濾器



第17圖 濾葉

葉狀濾過器には、ケリー (Kelly)

スキートランド (Sweetland) 等各種の型式がある。スキートランド濾過器は水平の半圓筒を2個合せてタンクとする。上方半圓筒は固定して、その天井に多数のうちわのような圓形濾葉を吊し、下方の半圓筒を蛤貝のように閉じ合せて密閉し、この圓筒内に原液を壓入すると濾液は各濾葉の上部排出

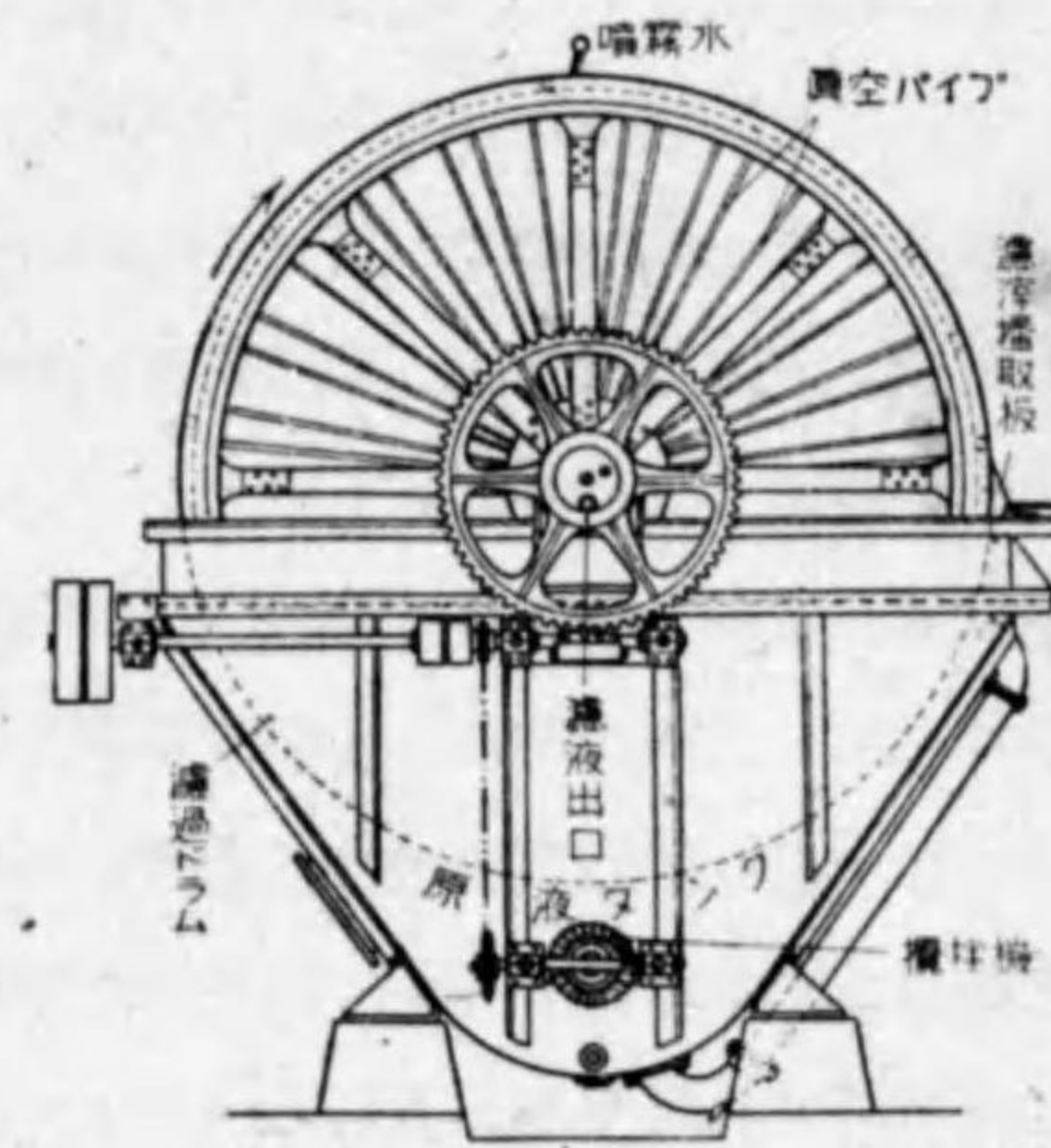


第18圖 スキートランド濾過器

管から流出し、濾滓は濾葉の周圍に附着して溜る。濾滓を取り出すには下方の半圓筒を開けて濾滓に噴水をかけるなどしてはぎ落せばよい。

4. オリヴァー回轉濾過器 (Oliver rotary filter) これは作業が全く連続

的で、濾滓が多く且つ濾し易い沈澱の場合に大規模に濾過を行うのに適している。大きな圓筒の周圍に濾布を張つて濾過面を設け、これをタンクの中の原液に半ば浸し、圓筒を回轉しながら濾過を行い、濾液は回轉軸の方へ真空によつて吸い込まれ、濾滓は圓筒面に附着し圓筒の回轉につれてタンクの外に出て洗滌用水の噴霧に出逢つて洗滌され、最後に濾滓掻き取



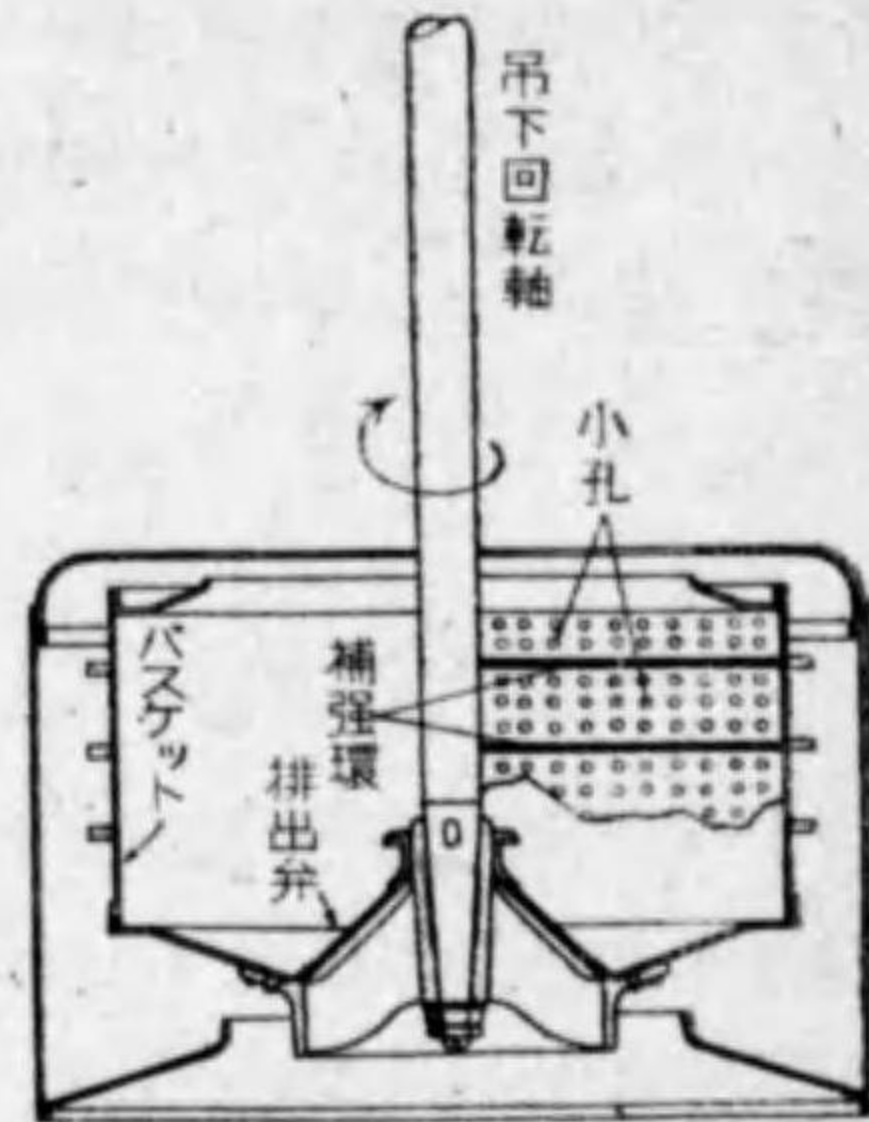
第19圖 オリヴァー濾過器

り板に觸れて掻き取られ、濾過面は再びタンクの中に入つて行くのである。

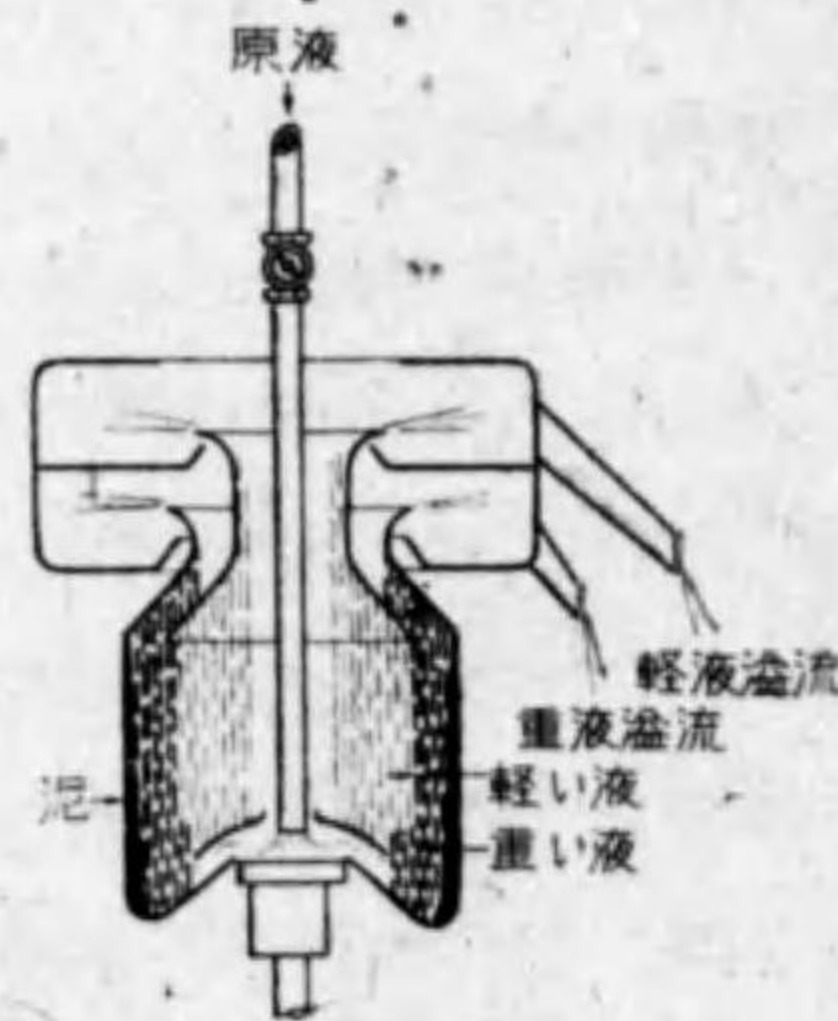
5. 遠心分離機 (Centrifuge) 重力の代りに遠心力を應用して分離操作を行う機械を遠心分離機と稱する。遠心力は回轉速度の2乗に比例し、回轉速

度が1分間數百、數千ないし數萬回となると遠心力は重力の數百、數千ないし數萬倍となる。普通の遠心分離機は多數の小孔をあけた回轉容器即ち**バスケット** (Basket) を使用するものであつて、必要があればバスケットに金網をあてゝ用いる。原料をバスケットに入れて高速度に回轉すると液體は周圍にはね出され、固體はバスケット内に残るのである。この種の遠心分離機は砂糖の結晶を粘り糖蜜から分離したり、硫酸の結晶を母液から分けたり、硝化綿から混酸を分離したり、織物纖維から水を除去したりする場合等に廣く用いられ液體の分離が非常に良くできるので都合がよい。近年は原液の送入や濾滓のかきおとしが自動的に行われるようになった**連続運轉**の遠心分離機が製作されるようになった。これはバスケットの回轉を止める必要が無いから起動に要する動力が節約され、人手を要せず、分離能力も大きく、大規模の工場に適している。

遠心分離機にはバスケットの代りに孔のない回轉容器即ち**ボウル** (Bowl) を用いるものもある。これは原液中の固體が微粒の場合、粘土状又は糊状の場合、乳濁の場合等に使用されるものであつて、比重の差による沈降分離作用を遠心力によつて強大ならしめるものである。この種の遠心分離機は連続的操作のものが多い。即ちボウルの内壁に沿つて重いものが上昇排出され、中心部に近い處から軽いものが上昇排出され



第20圖 遠心分離機



第21圖 遠心分離機 (ボウル使用)

るのである。尚ボウルの内部に傘状の圓錐板を多數に挿入して分離面を多くしたのものもある。この種のは牛乳からクリームを分離したり、或は油の中の不純物を除去したり、或は醗酵液から酵母を分離したりするのに廣く用いられている。また細長い圓筒のボウルを用いて1分間 2~3 萬回轉を行わしめる**シャープレス超遠心分離機** (Sharples super-centrifuge) というのもできている。これは遠心力が強大であるから微細な粒子を分離するのに都合がよい。

第6節 蒸 發 器

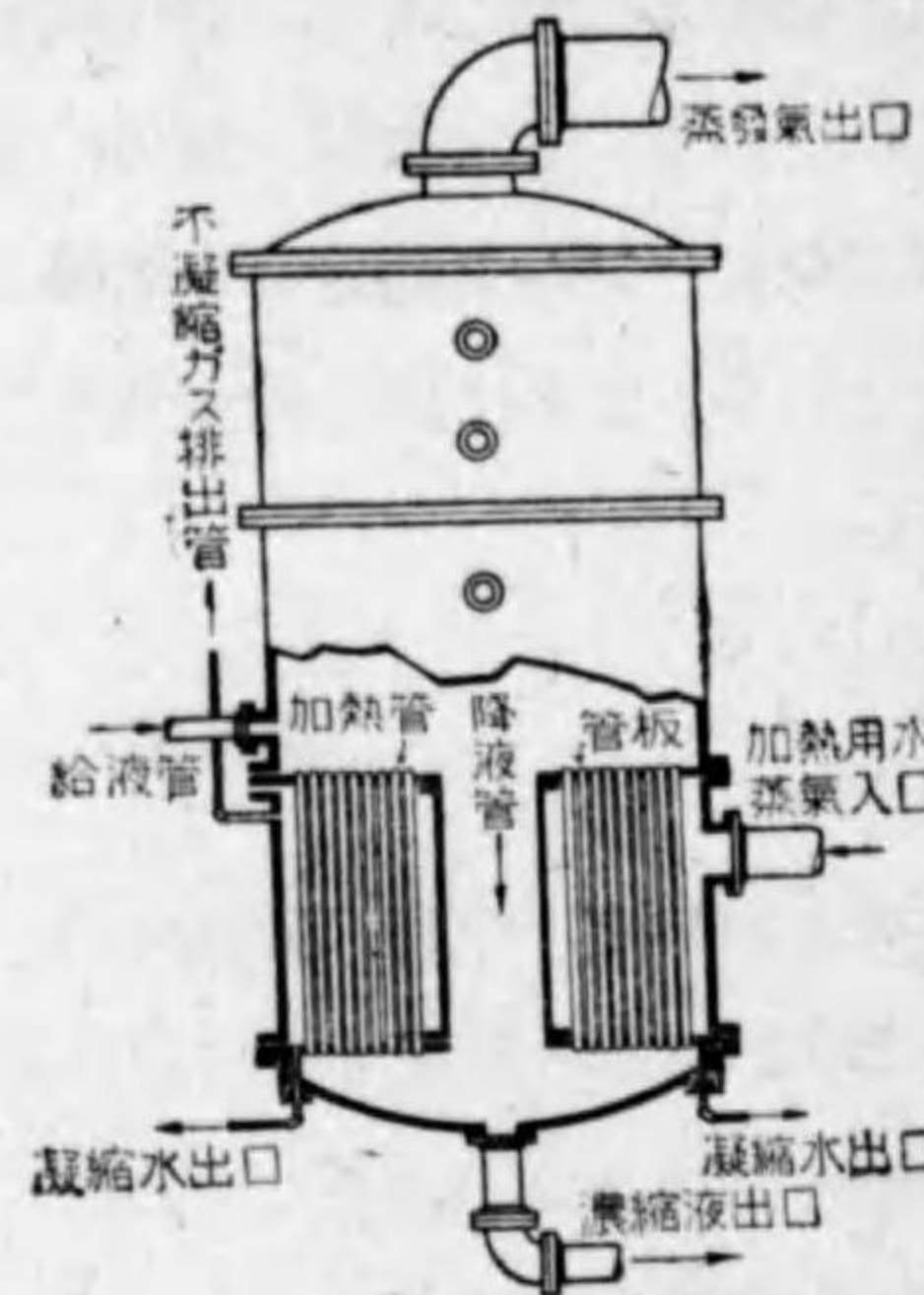
砂糖の水溶液、牛乳、食鹽水、苛性ソーダ水溶液、稀硫酸その他多くの稀薄水溶液から水を蒸發させて濃厚な液を得る装置が蒸發器である。また蒸發によつて結晶を得る場合もある。

1. 蒸發器の種類

- (1) **天日蒸發法** 海水を天日で蒸發して製鹽を行う場合等。
- (2) **枝條架法** 小枝で垣を造り上から海水をかけて風で蒸發させる。
- (3) **噴霧蒸發器** 牛乳、醬油等を噴霧状となして熱氣に觸れさせると蒸發乾燥して粉ミルク、粉末醬油等が得られる。通常**噴霧乾燥器**と稱している。
- (4) **塔式蒸發法** 充填物をつめた塔の上部から液體を流下し、下部から熱氣を通して蒸發を行う。
- (5) **カスケード式蒸發法** (Cascade system) 稀硫酸を濃縮する場合に珪素鐵の蒸發皿を離段式に並べて加熱爐に設置し、最上段の皿に稀薄液を連続的に流入して順次下段の皿に小瀧状に落ちて行く間に蒸發を行わしめる。
- (6) **直火式蒸發器** 液を鍋に入れ、下から火をたいて熱するもの。苛性ソーダ液の仕上げの煮詰その他小規模の場合に行われる。
- (7) **水蒸氣加熱蒸發器** 最も普通の蒸發器である。小規模ならば2重底の鍋に水蒸氣を通じて加熱してもよいが、大規模の場合には銅管、黄銅管等の管

類を用いて加熱面積を多くする。水蒸気は管の中に通ずるか又は管の外部に通ずる。加熱管を備えた蒸発器を蒸発罐と稱する。

2. 蒸発罐 蒸発罐には種々の型式があるが最も普通に用いられるものは標準型蒸発罐である。これは罐胴の下部に加熱用蒸氣室 (Calandria) を設けたもので、蒸氣室は上下2枚の管板の間に多数の垂直管を挿入し、中央に太い降液管 (Downtake) を設けて液の対流作用をよくしたものである。加熱用の水蒸気は蒸氣室に入り垂直管の周囲を加熱して凝縮水となつて出る。原液は多数の垂直管の中で周囲から熱せられて沸騰上昇し、次で降液管を降つて盛に對流を起す。蒸発した蒸氣 (蒸發氣) は罐の上部から出る。



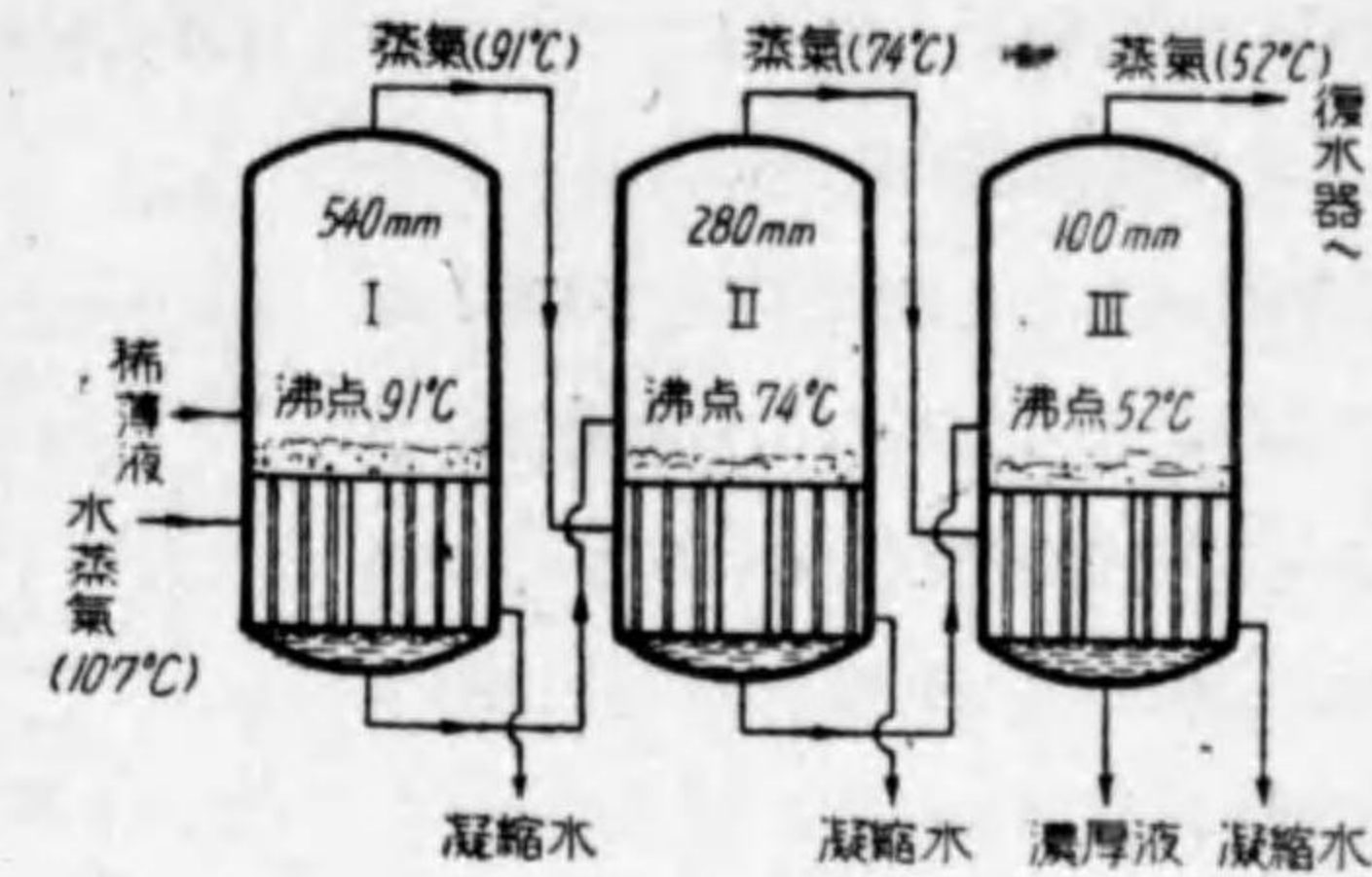
第22圖 標準型蒸発罐

3. 眞空蒸発罐 (Vacuum pan) 蒸発器から蒸發して出て来る蒸氣を復水器 (Condenser) で凝縮させ、不凝縮ガスを眞空ポンプで吸引すれば減壓の下に蒸發を行うことができる。これが即ち眞空蒸発罐である。眞空蒸発罐を使用すると原液の沸點が降り、低温度で沸騰蒸發させることができるから次のような利益がある。

(1) 蒸發能力の増加 熱源と沸騰液との温度差が大となり、迅速に蒸發するから蒸發能力が増加する。(2) 分解作用の減少 砂糖液、牛乳その他有機物の分解が少くなる。(3) 廢蒸氣の利用 蒸氣機關等に使用した比較的低温の廢蒸氣でも熱源として利用できる。

4. 多重效用罐 (Multiple effect) 蒸発罐から蒸發して出て来る蒸氣を復水器で凝縮させる代りにもう1個の蒸発罐の加熱室で凝縮させてその潜熱を

利用すれば加熱用の水蒸氣が大いに節約される。但し第2の蒸発罐の液室は第1よりも壓力を下げて液の沸點を低く保たねばならない。この原理を應用したのが多重效用蒸発罐である。即ち次第に減壓となした數個の蒸発罐を並べ、第1罐の加熱室に水蒸氣を通じて凝縮させ、その熱で沸騰蒸發した蒸氣を第2罐の加熱室に送つて凝縮させ、その熱で沸騰蒸發した蒸氣を第3の加熱室に送るといふ風にするのである。この場合に各蒸発罐を效用罐 (Effect) という。蒸發すべき液は第1效用罐から順に第2、第3へと送り、最後から濃縮液を取り出す。このようにすると效用罐の數を多くする程それに比例して原水蒸氣が節約される。この場合效用罐の數に應じて2重效用罐、3重效用罐等と稱し、普通は2重~4重效用罐が使用される。多重效用罐は水蒸氣節約の目的に外ならないのであつて、糖汁の蒸發、苛性ソーダ溶液の濃縮、その他多くの蒸發作業に用いられている。



第23圖 3重效用罐

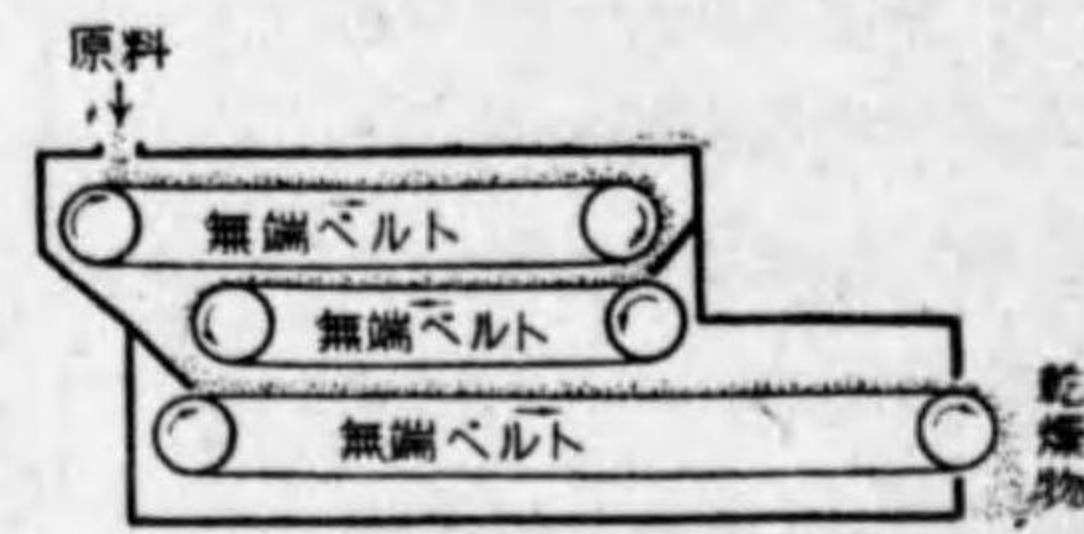
第7節 乾燥器

乾燥器として最も普通に用いられるものは加熱蒸發による乾燥器であつて、その代表的のものを數種あげて見よう。

1. 乾燥室 これは室または箱の中に原料を置き、これに熱空氣を通じて乾燥を行うものであつて、粘土成形物、角砂糖、木材、洗濯物、麥芽等の乾燥に用いられる。また乾燥箱の中に加熱管を配置し、箱を密閉して眞空ポンプに連絡して眞空乾燥を行えば低温度で乾燥することができる。食料品などは眞空乾燥を行うのがよい。

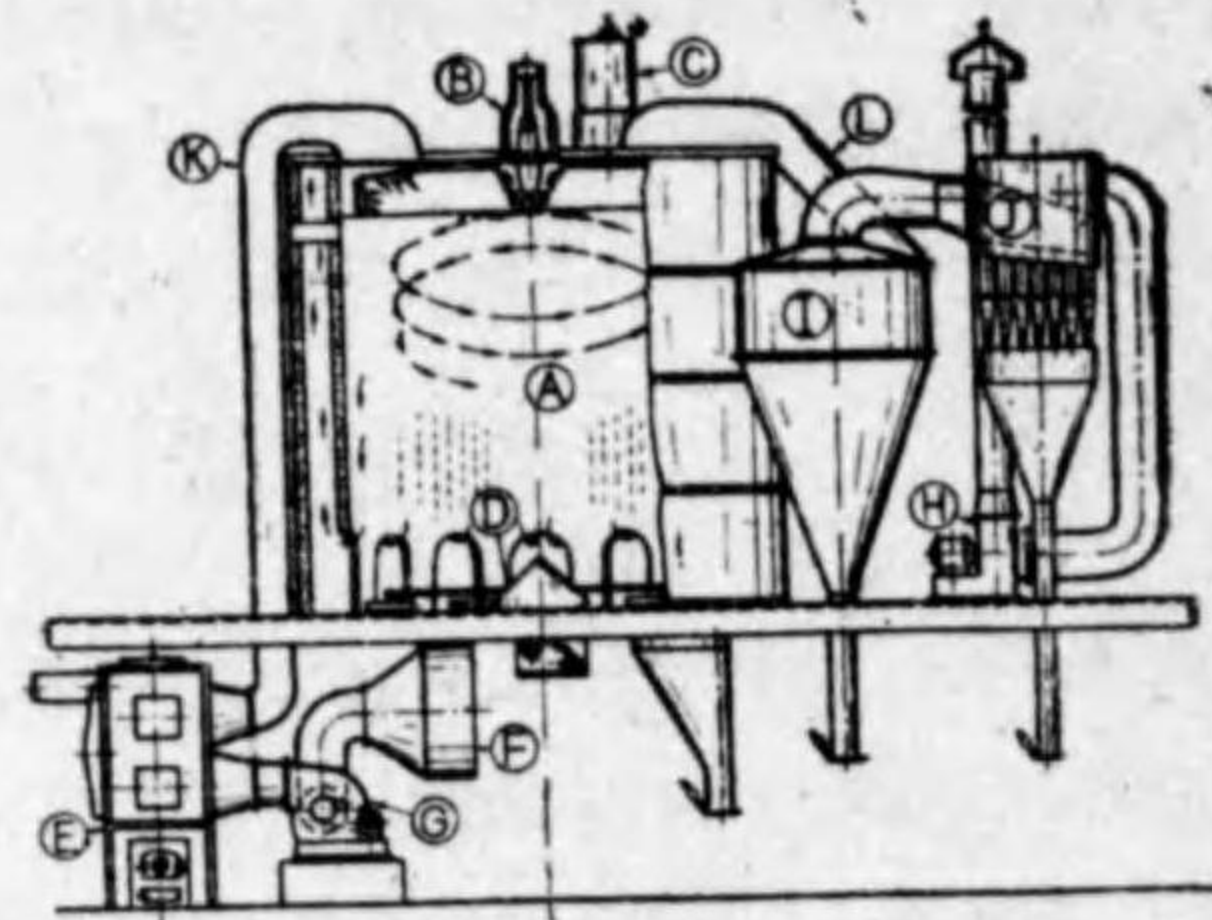
2. **トンネル乾燥器** これは連続的操作の乾燥器であつて、細長いトンネルの中に熱風を送り、原料を車の上に積んでトンネルの1端から他端に移動させながら乾燥を行うものである。これは大規模の乾燥に適する。

3. **帯乾燥器(Band dryer)** これは無端ベルトを数段重ねて熱風を送り原料をその上にのせて移動させ下方から乾燥物を取り出すものである。石鹼の小薄片等を乾燥するのに便利で、場所の節約に都合がよい。



第24圖 帯乾燥器

4. **圓筒乾燥器** これは水平圓筒の内部に加熱用の水蒸氣を通しておき、圓筒を回轉しながらその表面に原料を接觸させて乾燥を行うものであつて、紙、織物などを乾燥する場合に廣く用いられ、また牛乳、鶏卵、酵母泥等の液状のものを蒸發乾燥して粉末状のものを得るためにも用いられる。液状のものを取り扱うには加熱圓筒の表面に原料を薄膜状となして流しかけ、圓筒が1回轉を終る前に乾燥物を板でかき取るようにする。又全體を密閉して減壓にしておけば蒸發乾燥は低温度で行われ、有機物の分解が少くなる。



第25圖 噴霧乾燥器

- | | |
|----------|----------|
| A. 乾燥室 | G. 送風機 |
| B. 遠心噴霧機 | H. 排風機 |
| C. 供給槽 | I. サイクロン |
| D. 振集機 | J. 袋濾器 |
| E. 加熱器 | K. 熱風管 |
| F. 空氣濾過器 | L. 排氣管 |

5. **回轉乾燥器** これは細長い横置圓筒を少しく傾斜させて回轉し、圓筒の内部に熱空氣を送り、圓筒の上端から原料を送入して下端から乾燥物を排出させるようにしたものである。なお原料がよく熱氣と接觸するよ

うに圓筒内部に數個の棚板のようなものを設けて原料をよく擴げてやるようにする。回轉乾燥器は穀類、砂糖、硫酸等の粒狀物又は粉狀物その他粘土沈澱物等の泥狀物を乾燥するのに簡單便利で廣く用いられている。

6. **噴霧乾燥器** これは液體を噴霧状となして熱空氣に曝露し、迅速に蒸發乾燥を行うものであつて、牛乳、醬油、酵母泥その他液狀の原料を蒸發乾燥して粉末製品を得るのに廣く使用されている。熱空氣の温度は 150°C 位の高温であつても液粒は蒸發が速いために 42°C 位の低温に保たれるものであつて、食料品等の低温迅速乾燥に適する。

第8節 蒸溜器

1. **蒸溜の原理** 石油原油、コールタール、アルコール溶液、アンモニア水、液體空氣等のように數種の成分が溶け合つている混合液から各成分を分離する目的に各成分の蒸氣分壓が著しく異り混合液から沸騰して出る蒸氣の組成が原料の組成と異つて來ることを利用して成分を分け、蒸氣となつて分離した成分を凝縮して回収するのが蒸溜の原理である。

例えばベンゾール(沸點 80°C)とトルオール(沸點 111°C)との混合溶液を沸騰させるとその蒸氣は原液よりもベンゾールの含有割合が多くなつてくる。そこでこの蒸氣を凝縮させ再びこれを沸騰させると液よりも一層ベンゾールが濃くなり、これを何回も繰り返せば終には純粹のベンゾールが得られる。又蒸氣にならなかつた液の部分は次第にトルオールが濃くなり終には純粹のトルオールが残る。

2. **共沸混合物 (Azeotropic mixture)** アルコールの稀薄水溶液を蒸溜すると濃いアルコールの液が得られるけれども濃度 96% 以上のものは得られない。それは 96% のアルコールを蒸溜すると、液と同じ組成の蒸氣が出て來るからである。このように混合液が或る組成になると、沸騰して出て來る蒸氣が原液と全く同一の組成となるような特殊組成の混合物を共沸混合物と

いう。

共沸混合物は普通の蒸溜法によつてはどうしても各成分を分離することができないから特別の方法を考えなければならない。例えば前記の96%のアルコールから無水のアルコールを得るためには脱水剤として生石灰、炭酸カリ、グリセリン、カーバイド、醋酸ソーダと醋酸カリの混合物(Hiag法)等を用いて蒸溜するか或はベンゾール(Melle法)又はトリクロルエチレン $\text{CCl}_2=\text{CHCl}$ (Drawinol法)を少量加えて蒸溜し、ベンゾール(又はトリクロルエチレン)+アルコール+水なる3成分系の共沸混合物を溜出させることによつて脱水を行うのである。

3. 単蒸溜(Simple distillation) これはコールタールなどを唯1回蒸溜して、先ず大きづばに數種の溜分(Fraction)に分けることである。普通は水平圓筒形の蒸溜釜に原料を送入して直火又は水蒸気で加熱し、沸騰して出て来る蒸気を凝縮器に導いて水で冷却して凝縮させればよい。蒸溜の初期には低沸點成分に富んだものが低温度で溜出し、末期には高沸點成分に富んだものが高温度で溜出するから、液の沸點の變化(又は溜出物の比重の變化)に應じて溜出物を適當に區分して取ればよい。

連續蒸溜によつて大規模の單蒸溜を行うには、蒸溜罐を數個並べ、原液を連續的に第1罐に送つて低沸點部を溜出させ、殘液を連續的に第2罐に送り、順次このようにして最後から高沸點部を溜出させる。

4. 精溜塔(Rectifying column) 精溜塔はアルコールの蒸溜、石油の蒸溜、その他混合液の成分を精密に分けたい場合に廣く用いられる蒸溜装置であつて、蒸溜を何回も繰り返す代りに高い塔を使用するものである。

普通の精溜塔はプレート塔(Plate column)であつて、これは浅い箱の底に蒸氣の昇る孔と凝縮液の降る溢流管(Overflow pipe)とを備えたものを幾段も積み上げて造つた塔である。蒸氣の昇る孔には帽子狀の泡鐘(Bubble cap)をかぶせ、その周縁から蒸氣が凝縮液を漕つて吹き出すようにしてあ

る。精溜塔の各段は夫々1個の蒸溜器の働きを持つていて、下段から昇る蒸氣を或温度で部分的に凝縮させて高沸點成分に富んだ液を下段に戻し、同時に上段から下つた凝縮液を沸騰させて低沸點成分に富んだ蒸氣を上段に送るのである。即ち各段は部分的凝縮と沸騰とを兼ね行うものであつて、蒸氣中の低沸點成分を濃厚にさせ同時に液中の低沸點成分を追い出す機能を持つてゐる。従つて1段1段と段を昇る毎に低沸點成分が増加し、1段1段と段を降る毎に高沸點成分が増加する。こうして塔頂からは低沸點成分のみが蒸氣とな

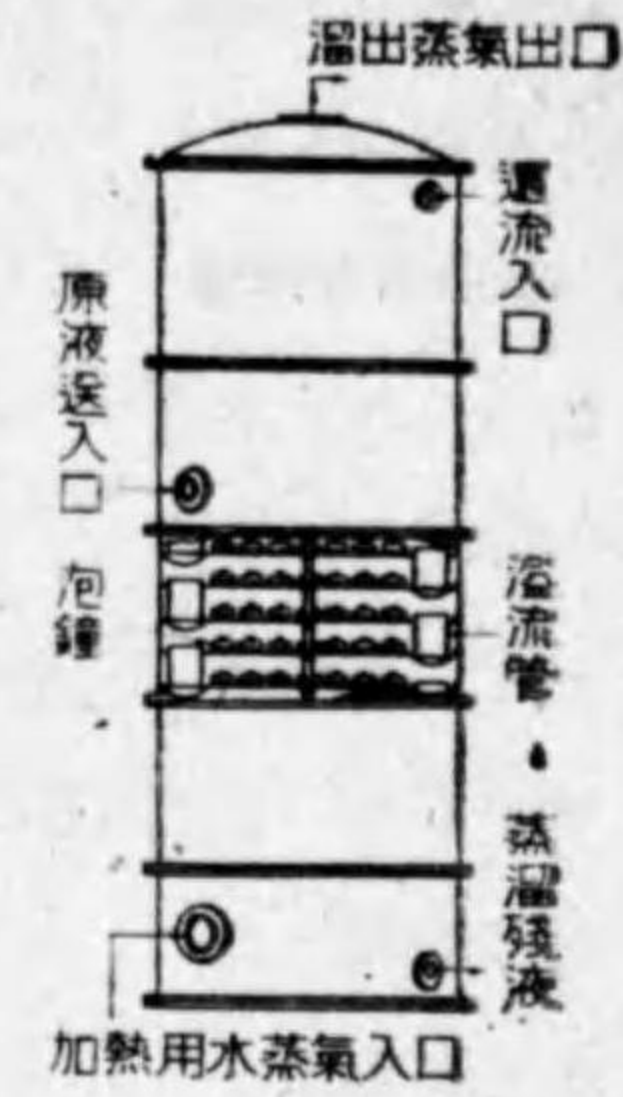
つて逃れ、塔底からは低沸點成分のみが液體となつて出るのである。即ち高い塔を用いて充分なる段數を設けておけば2成分の精密な分離ができるわけである。

精溜塔の普通の取り扱い方は加熱した原液を塔の適當な高さの或る段に連續的に送入り、塔の下部を直接又は間接の水蒸気で加熱し、塔頂から低沸點部の蒸氣を凝縮器に導き、塔底(及びときとして適當な高さの或る段)から高沸點部の液を連續的に抜き出すのである。又幾つかの成分に分けるために數本の精溜塔を互に連絡して用いることもある。

なお精溜塔にはプレート塔の代りに充填塔(Packed column)を用いることもある。これは直立圓筒内に短小陶管等の充填物をつめたものであつて、硝酸と硫酸の混合液その他腐蝕性の液を精溜するのに便利である。

5. 眞空蒸溜(Vacuum distillation) これは眞空ポンプを用いて減壓の下に蒸溜を行うものであつて、沸點が降下するから分解が少くなる。機械油その他高沸點のものを蒸溜する場合に眞空蒸溜が行われる。

6. 蒸氣蒸溜(Steam distillation) これは原液に水蒸氣を吹き込みながら蒸溜を行うもので、高沸點成分を蒸溜する場合に眞空蒸溜が不便のとき、



第26圖 精溜塔

又は香油の蒸溜、石油から少量のガソリン分を追い出す場合等の如く揮発成分が少ないときなどに行われる。

真空蒸気蒸溜 グリセリン(沸點 290°C)のように沸點が高くて分解を起し易いものを蒸溜する場合には過熱水蒸気を吹き込みながら真空蒸溜を行うのが有利である。

7. 昇華法 (Sublimation) ヨード、ナフタリン、樟腦、硫黄等の物質を熱すると、比較的低温で多量の蒸気を発生し、その蒸気は冷却によつて直ちに固體となり、液相を現出することが稀である。このような物質の蒸溜が即ち昇華である。昇華を行うには凝縮器が閉塞することを避けねばならない。よつて普通には空気を多量に送入して蒸気を稀釋して凝縮させ、また大きな室の中に導いて凝縮させる。

第3章 水

第1節 天然水及び純水

1. 天然水

(1) **雨水** 天然水のうちでは最も純粹に近い水であるが、普通は硝酸、アンモニア、硫酸、亞硫酸、バクテリア等を微量に含んでいる。殊に都會や工場地帯は空氣が汚れているからその雨水は硫酸、亞硫酸等を比較的多く含んでいる。

(2) **地表水** 河水、湖水等の地表水は地質によつて含有物を異にするものであるが、我が國の地表水は概してカルシウム鹽、マグネシウム鹽等の含有量が少くて軟水であり、中國、歐洲など大陸の水は硬水が多い。

(3) **地下水** 井戸水、泉水等の地下水は地質にもよるが概して硬度の高いものである。多量の鐵物質を含む地下水を鐵泉と稱し、鐵泉の温度の高いものを溫泉と稱する。鐵泉、溫泉等にはラドン等をも含んでいる。

2. 純粹の水を得る法

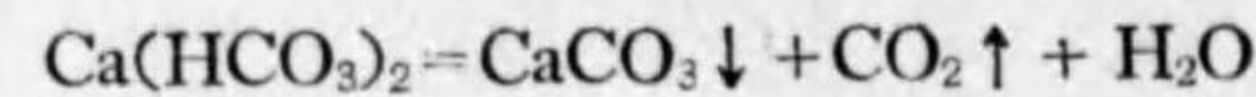
(1) **蒸溜法** 實驗室、製藥その他純粹の水を必要とする場合には蒸溜法により蒸溜水となして用いるのが普通である。なお多重效用罐を使用し加熱用水蒸気を節約して大量の蒸溜水を得ることもできる。この場合效用罐の加熱面で凝縮する水が蒸溜水なのである。

(2) **電解透析法** 布などで製した2枚の隔膜の中間に原水を流し、隔膜の兩側に電極をおいて電流を通すると、原水中のイオン及び帶電しているコロイド粒子は電極の方に引寄せられて除かれる。この方法によれば蒸溜法よりも經濟的に、しかも殆んど蒸溜水に近い水が得られ、特殊工業用の純水を製するのに都合がよい。

第2節 水の硬度

1. 硬度の意義 カルシウム鹽とマグネシウム鹽を多量に含んでいる水を硬水 (Hard water) と稱し、然らざるものを軟水 (Soft water) という。またこれらの鹽類含有量を數字で表わしたものを硬度 (Hardness) という。硬度を表わすのに獨逸式では水 100 cc 中に存する CaO の mg 數を以て示し MgO はその量に 1.4 を乗じて CaO の量に換算する。¹⁾我が國では多く獨逸式を用いる。²⁾そして大體硬度 10° 以上の水を硬水と稱し、10° 以下のものを軟水と稱する。

一時硬度 これは水を煮沸するときに消失する硬度であつて、重碳酸鹽の存在に起因する硬度である。重碳酸鹽は煮沸すると炭酸鹽となつて沈澱除去される。



永久硬度 これは煮沸した後にも残留する硬度であつて、鹽化物、硫酸鹽等の存在に起因する硬度である。全硬度から永久硬度を差し引けば一時硬度が求められる。

2. 硬度の測定法 水の硬度を測定するには直接カルシウム及びマグネシウムを定量するのが最も正確な結果を與えるが、普通には便宜上石鹼法を用いている。

石鹼法は Ca^{++} , Mg^{++} が石鹼液に作用して不溶性金屬石鹼を生じ、石鹼液を消費する性質を應用するものであつて、パルミチン酸カリの標準液を造りこれを標準石灰水等で標定して原水の滴定に使用するのである。

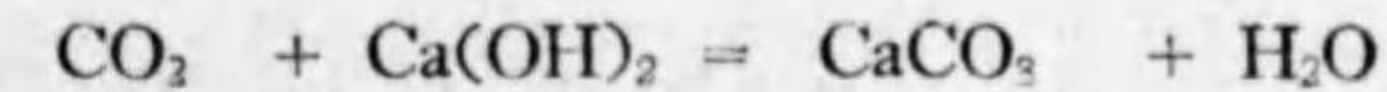
大略の硬度を簡便に知りたい場合には普通の石鹼液を用いてもよい。例えばアルコール 120 cc と蒸溜水 90 cc とを混合し、これに化粧石鹼を 1g 加えて溶かす。別に

- 1) $\text{MgO} : \text{CaO} = 40 : 56 = 1 : 1.4$
- 2) 佛國式: CaCO_3 mg/100cc, 米國式: CaCO_3 mg/l, 英國式: CaCO_3 グレン/ガロン
 1° (日, 獨) = 1.79° (佛) = 17.9° (米) = 1.25° (英)

鹽化バリウム結晶 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を 0.532 g 量り、蒸溜水で溶かして 1 l 量すれば硬度 12° の標準水が得られる。この標準水 100 cc を試薬壺に取り、ビュレットから石鹼液を滴加して毎回振盪し、持續的の泡が得られる迄滴定を行う。この滴定數を a cc とし、次に試料水 100 cc に就いて行つた滴定數を b cc とすれば試料水の硬度は $12 \times b/a$ である。

3. 硬水の軟化法 硬水の軟化法として最も多く行われるのは次の3種である。

(1) 石灰及びソーダ法 先ず硬水中の全マグネシウム及び炭酸鹽 (CO_2) と作用するに足る量の石灰乳を添加する。

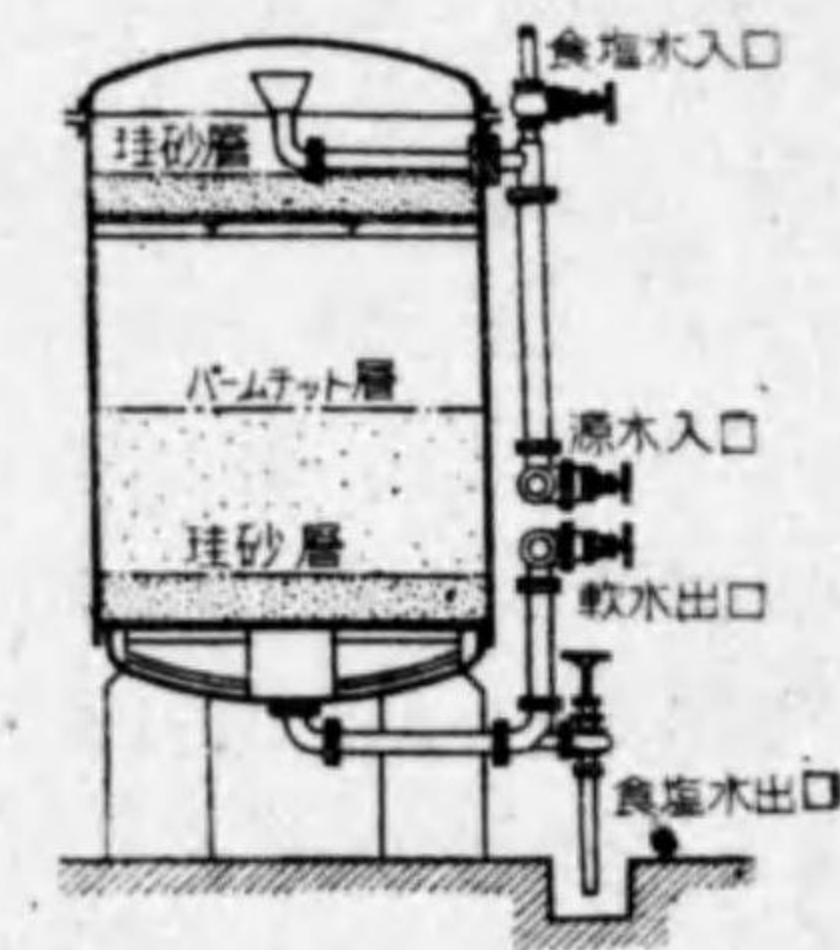


次に残留するカルシウムと作用するに足る量の炭酸ソーダ溶液を加える。



この方法は原水を分析して豫じめ薬品の使用量を定めておく必要があるが、薬劑が安價で、しかも硬度 3° 位の軟水が得られて甚だ有利であるから廣く一般に行われている。²⁾

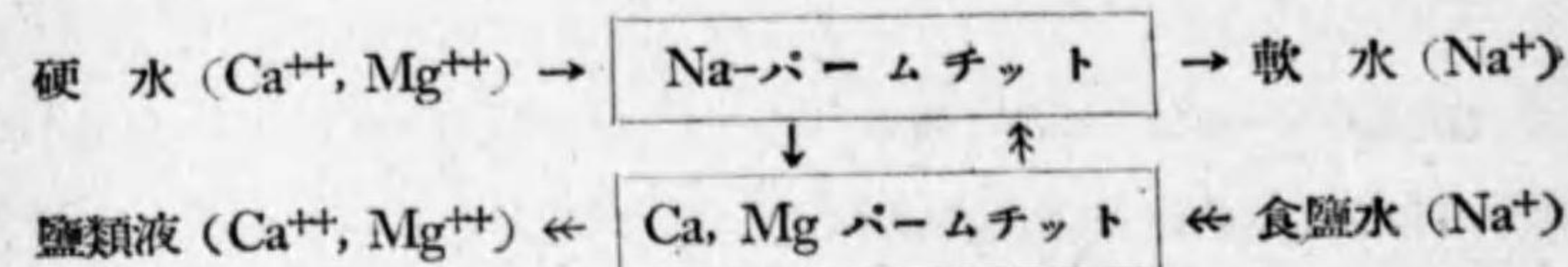
(2) 磷酸ソーダ法 これは硬水に磷酸ソーダを添加してカルシウム、マグネシウム等を不溶性の磷酸鹽として除去する方法であつて、鐵分も同時に除かれる。薬品の使用量は 1° 硬度につき、水 1 m³ に対して $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 15 g の程度であつて、稍々過剰を用いても汽罐用水等には無害である。



第27回 パーミット濾過槽

- 1) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は MgCO_3 よりも遙かに溶解度が小であるから、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加するに Mg^{++} は全部 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ となつて沈澱除去される。
- 2) MgCO_3 が少々溶存していてもかまわない場合には石灰を用いず單に炭酸ソーダのみを稍々過剰に加えて 30 分間位放置するだけでも相當に軟化の効果があげられる。

(3) **パームチット法** 天然に産出する沸石 (**ゼオライト Zeolite**), または人造のパームチット¹⁾ (**Permutite**) (何れも Na を含む珪酸鹽) で硬水を濾過すると, 硬水中の Ca^{++} 及び Mg^{++} はパームチットの Na と交代して軟水となる。パームチットの効力が弱くなつたら 10% 位の食鹽水を通すと元の通り再生する。



マンガンパームチット パームチットに過マンガン酸カリの溶液を作用させるとマンガンパームチットとなる。これを用いると軟化と同時に酸化作用を呈するから, 鐵分, 有機物, バクテリア等も酸化して除去される。マンガンパームチットの再生には食鹽水に少量の過マンガン酸カリを混ぜて用いる。

(例えば NaCl 5% + KMnO_4 1% の液を用いる)。理化学研究所の**クラリット** (Clarit) は酸性白土と過マンガン酸カリとを用いて造つた濾水剤である。²⁾

4. 水の鐵分 地下水などを空気に曝しておくると褐色の沈澱を生ずることがある。これは鐵分である。水に溶けている鐵は多くは第一鐵イオン Fe^{++} であつて, これが空気に接すると酸化されて第二鐵イオン Fe^{+++} となり, 水が酸性でない限りは水酸化第二鐵, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ となつて沈澱するのである。

鐵分を含む水は製紙工業, 人絹, スフ工業その他の場合に於て困ることが多い。水の鐵分を除去するには次の諸法がある。

1) 例えば白陶土 2, 正長石 4.5, 炭酸ソーダ 8.2 (又は白陶土 3, 石英 6, 炭酸ソーダ 13) を混合して熔融し, 後水洗して造られる。大體の組成は $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ で, Na はアルミニウム酸鹽即ち AlONa の形で存在する。

2) 最近では合成樹脂の濾水剤も造られるようになった。これは水の軟化と同時に H^+ または OH^- を交換して水の水素イオン濃度 (pH) を調節する作用がある。

(1) **氣曝法** 水を降雨状, 薄膜状または噴水状となして空気に曝露すると鐵は酸化して沈澱物となる。氣曝法は硫化水素その他の臭氣を除くにも有効である。

(2) **磷酸ソーダ法** 磷酸鹽となして鐵を除く。軟化も同時に行われる。

(3) **マンガンパームチット法** これによつて鐵分を酸化して除去する。

第3節 飲料水

1. 飲料水の條件 飲料水としての主要な條件は次の如くである。

(1) **硬度** 大體 10° 内外がよい。餘り硬度が高いと下痢を起すことがあり, 豆などを柔かく煮ることが困難となり, 茶の薫りが出ない。又餘り硬度が低いと味が悪く, 鉛管を犯し, カルシウム栄養素缺乏の憂を來たす。

(2) **含有物** 病原菌, 濁り, 臭氣その他有害物を含まぬこと。鹽化物, アンモニア, 硝酸鹽, 有機物等を含んでいる水は汚物が混入している疑いがあるから注意せねばならない。**有機物の含有量は過マンガン酸カリの消費量を以て判定される。**多量の鐵を含む水は水酸化鐵の沈澱を生じ, 鐵バクテリアが繁殖し易く, 茶のタンニンと結合して黑色沈澱を生じて良くない。また多量の炭酸ガス及び酸素を含有する水は鉛管や鐵管を腐蝕するから良くない。

2. 飲料水の殺菌法 飲料水の殺菌法には次のようなものがある。

(1) **濾過法** 砂の層で濾過すれば濁りや細菌等が除かれる。但し細菌の除去率は 80% 程度である。**素焼圓筒**で濾過すれば無菌水が得られる。なお粘土等の濁りを除去するには**硫酸アルミニウム**を微量に加えるとよい。

(2) **煮沸法** これは最も安全な殺菌法である。

(3) **鹽素法** これは安全確實でしかも簡単であるから廣く行われている。水 1m^3 に対して 0.1~0.3g の鹽素, または 1~2g の晒粉を加える。添加後にヨードカリ澱粉紙が微青色を呈する程度ならば有効鹽素が存在してい

る證據であつて、殺菌は完全である。なお鹽素と共に微量のアンモニアを併用するか、またはクロラミン(NH_2Cl)を使用すれば殺菌と同時に臭氣を除去することができる。

(4) その他の法 水の殺菌に紫外線、オゾン等を使用するのは理想的であるが經濟上實施が困難である。

第4節 工業用水

化學工場では汽罐用水、冷却用水、化學操作用水等の水が必要である。

1. 汽罐用水 汽罐用水は汽罐を腐蝕せず、罐石を形成しないことが望ましい。腐蝕に與るものは遊離酸、マグネシウム鹽、鹽化物、硫化水素、酸素油脂等であるからなるべくこれらを除去するのがよい。用水が酸性であるならば炭酸ソーダで微アルカリ性となして使用するのがよい。

罐石は熱の傳導を妨げるから頗る有害である。罐石形成に與かるものは重炭酸カルシウム、重炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、鹽化マグネシウム、珪酸鹽等である。殊に罐石を緻密に硬化せしめる最も有害な成分は硫酸カルシウム、マグネシウム鹽及び珪酸鹽である。

汽罐用水は軟水が良く、硬度 12° 以下が良い。硬水はこれを軟化して用いる必要がある。又鹽化物は鐵の腐蝕を促進するから有害である。また油類も鐵の腐蝕を促進するから機關の凝縮水等を使用する場合には油類の存否を検査する必要がある。

2. 冷却用水 冷却用水は温度の低いことが最も重要である。高温の水を低温にして使うためには、降雨狀、薄膜狀又は噴水となして風に當て、自然蒸發によつて温度を降下させるのが有効適切である。

3. 化學操作用水 化學操作用の水は目的によつて色々な要求がある。特に水の性質と量とを重要視する化學工業は醸造、製紙、人絹、スフ、寫眞の感光材料の製造、洗濯、漂白、染色等の諸工業である。これらの工業に於て

は良水を多量に得られる處に工場敷地を求める。

酒類の醸造用水としては比較的硬度の高いものが適している。その理由はカルシウム、マグネシウム等が微生物の營養となるからである。軟水ならば石膏等を適量に加えて加工すればよい。

その他多くの化學工業に於ては一般に軟水が良く、且つ鐵分を含まないことが望まれる。硬水は石鹼を無益に消費させ、漂白、染色等の妨害をする。又鐵分の存在は製紙、人絹製造、漂白、染色等に於て甚だ嫌われる。不良水は必要に應じて軟化、除鐵等を行うべきである。

第5節 下水及び廢水

1. 都市下水 下水は泥土、有機及び無機の固體浮遊物、コロイド、細菌類、有機及び無機の可溶性物質等を含み、その組成は一定したものではない。

下水處理法 下水處理には篩別、氣曝、化學的沈澱法、濾過、鹽素處理、活性泥渣法等があるが、最も有効な方法は活性泥渣法 (Activated sludge process) であつて次の如く行う。先ず下水を粗い篩で濾過して粗大な固體を除き、次に沈澱槽で重い固體粒を沈降させ、更に篩で濾して細かい軽い固體を除去する。この下水を通氣槽に入れ、活性泥渣を添加して通氣を行うと、泥渣中の好氣菌等の作用によつて下水中の細菌類、浮遊物等は凝固沈澱して透明な上澄液が得られる。この沈澱物を分離し、その1部分は活性泥渣として新に處理すべき下水に添加し、他は乾燥して肥料にするか、又はこれを醱酵させてメタン等の燃料ガスを得るか、或はこれを乾溜して石油類似物を得るのである。活性泥渣法によると下水中の細菌及びコロイド浮遊物の95%以上を除去することができて全く無害となり、河川等に放流してもこれを汚染することが無い。

1) 下水から石油を製する方法は柴田三郎氏の研究發明にかゝる。

2. 工場廢水 羊毛精練工場，製革工場，麥酒工場，澱粉工場等から出る廢水は多量の有機物を含み，腐敗し易く甚だ有害である。また化學藥品製造工場，染色工場，人絹工場等の廢水は種々の藥品を含んでいる。

廢水處理法 有害成分，腐敗性有機物等を含んでいる工場廢水は河海に放流する前に適當に處理して無害にしなければならぬ。工場廢水の處理法には次の如き方法がある。

(1) 物理的處理法 沈降，濾過，または浮遊法によつて清澄を行い，或いは多量の水で稀釋して放流する。

(2) 化學的處理法 石灰，硫酸，硫酸アルミニウム，硫酸鐵，鹽素，晒粉その他適當な藥劑を用いて有害成分を中和，沈澱，殺菌する。

(3) 活性泥渣法 これによれば有機コロイド質，浮遊物，細菌等を除去することができる。

(4) 貴重成分の回収 適當な方法を講じて廢水中の貴重な成分を回収して利用することは最も大切なことである。例えば羊毛精練工場の廢水から羊毛蠟，カリ鹽等を回収するが如きこれである。

第4章 硫 酸

第1節 總 論

1. 硫酸の必要 硫酸は化學工業藥品中で最も廣く且つ多量に用いられるものであつて，殊に硫安，過磷酸石灰等の肥料の製造，人絹スフ製造の凝固浴，スルホン置換その他助劑として染料の製造，濃硫酸と濃硝酸との混合物即ち混酸として火薬の製造等に最も多く用いられるものである。そして硫酸を多量に使用する工場，例えば肥料工場，染料工場，火薬工場等では自家の工場で硫酸を製造している。

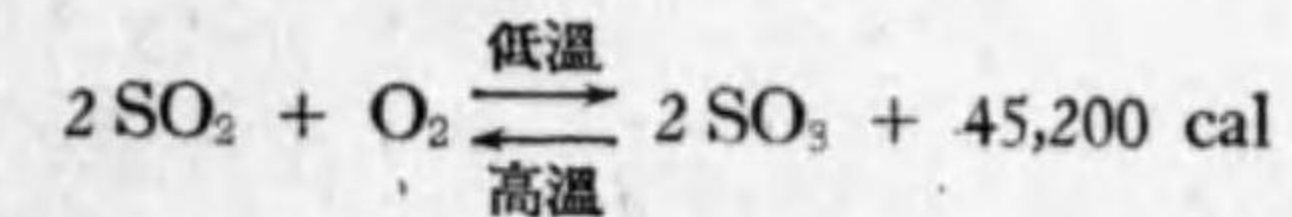
化學工業の盛衰は硫酸の消費量によつて知り得るとまでいわれている。これは多くの化學工業が硫酸の使用によつて成り立っていることを意味するものである。

2. 硫酸製造の原理 硫酸を製造するには次の順序による。

(1) 亞硫酸ガスの製造 黄鐵礦，黄銅礦，硫化亞鉛礦等の硫化鐵，もしくは硫黃を燃焼させて亞硫酸ガスを造る。



(2) 亞硫酸ガスの酸化 亞硫酸ガスを空氣中の酸素で酸化して無水硫酸にする。



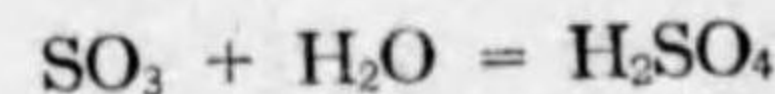
この反應は發熱反應であるから，平衡状態に達すれば低温の方が SO_2 の酸化率が高く，高温の場合は SO_3 の分解率が高くて SO_2 の酸化率は低くなる。よつて亞硫酸ガスの酸化はなるべく低温で行うべきであるが，低温に於ては平衡に達するまでの時間即ち反應速度が遅くて實際に間に合わない。

そこで低温に於て而も反応速度を速くする目的を以て觸媒¹⁾を使用する。そしてこれに使用する觸媒の形態によつて硫酸の製造法が次の2種に分れる。

(a) 鉛室法 (Lead chamber process) 觸媒として過酸化窒素のガスを用い、鉛室内で反応を行う。

(b) 接觸法 (Contact process) 觸媒として白金石棉、五酸化ヴァナヂウム等の固體を用い、これに亞硫酸ガスと空氣との混合ガスを接觸させる。

(3) 無水硫酸と水との化合 これによつて硫酸が生成する。

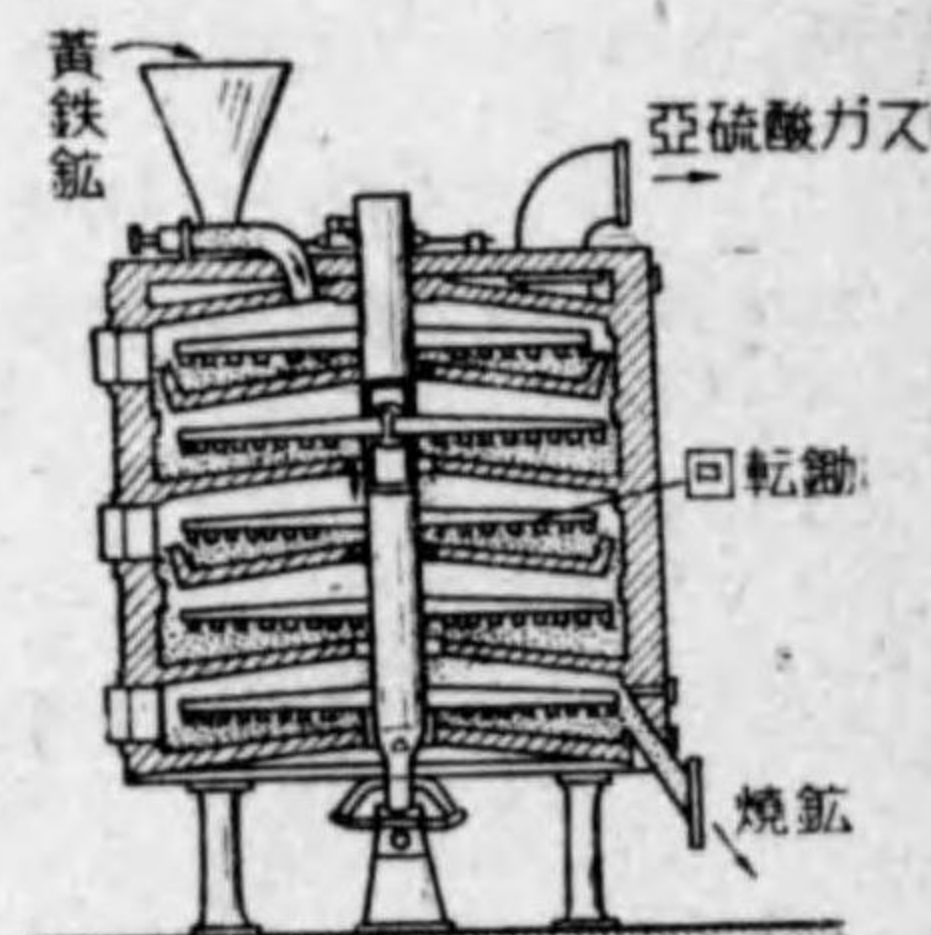


この反応もまた發熱反應であるが、低温で極めて迅速に行われる。そして鉛室法に於ては鉛室内に水の噴霧を供給して亞硫酸ガスの酸化と同時に硫酸の生成を行わしめ、接觸法に於ては別の装置で無水硫酸を濃硫酸に吸収させて濃硫酸中の水と化合させる。

第2節 硫酸の原料

1. 黄鐵礦 (Iron pyrites, FeS_2) これは最も廣く多量に用いられる原料である。黄鐵礦は硫黄の含有量が35%以上あれば他の燃料無しで燃やすことができる。黄鐵礦を燃やすには塊鐵の場合には塊鐵爐を用いて恰も石炭を焚くようにして燃やし、粉鐵の場合には粉鐵爐を用いて機械的に燃やす。

粉鐵爐は近年盛に用いられるものであつて、直立圓筒の内部に數段の柵板と回轉鋤とを備え、粉鐵を最上段に送入して圓筒の



第28圖 粉鐵爐

1) 觸媒は反應物質を一旦吸着し、またはこれと或種の結合をなし、それらの分子を活性化して反應し易い状態にするものと考えられる。

内壁の處と中央軸の處を交互に通つて順次下段に落しながら下方から昇る空氣に觸れさせて燃やすものである。

黄鐵礦の燒きかすを燒鐵 (Pyrites cinder) と稱し、酸化鐵を主成分としているから製鐵の原料となし、又セメントの補助原料などにする。

2. 硫黄 硫黄は高價であるが、得られる亞硫酸ガスが不純物を含むことが少いから甚だ優秀な原料である。よつて接觸式硫酸製造の如き不純物の存在を嫌う場合には硫黄を使う方がガスの精製が簡単にすむのでこれを使う工場もある。硫黄を熔融して不溶性の不純物を除いたものを燃焼させればガスの精製を行わずそのままでも接觸硫酸の製造に用いられる。

3. 黄銅礦 (Copper pyrite, $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$) 黄銅礦は多く銅の製鍊所で取り扱い、銅製鍊の副産物として硫酸を得るのである。従來製鍊所で大氣中に放棄していた鐵煙 (SO_2 の薄いガス) も近年は硫酸製造に利用することができるようになつたので、厄介な煙害から救われることになつた。

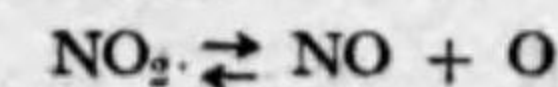
4. 硫化亞鉛礦 閃亞鉛礦 (Zinc blende, ZnS) はそれ自身では燃焼が繼續しないから、普通はマッフル爐 (隔壁のある間接加熱爐) を用いて鐵石を間接に熱して燃焼を助けてやる。

亞鉛の製鍊所ではこの燃焼ガスを利用して硫酸を製している。

第3節 鉛室式硫酸製造法

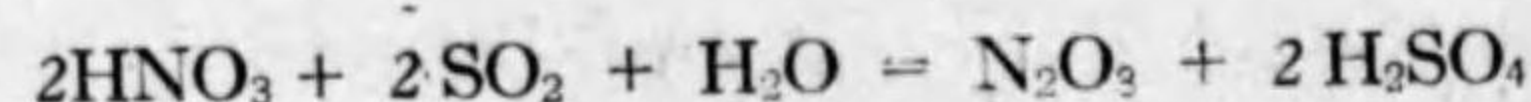
1. 鉛室法の要領 (1) 亞硫酸ガスと空氣の混合物をグローバー塔 (Glover tower) に通じて過酸化窒素¹⁾を混じ、(2) この混合ガスを巨大な鉛室内に導

1) 過酸化窒素 (NO_2) は赤褐色の氣體であつて、その酸素の1部を亞硫酸ガスに與えてこれを酸化し、自身は一旦無色の酸化窒素 (NO) となり、次で空氣中の酸素と化合して再び褐色の過酸化窒素となる。結局過酸化窒素は空氣中の酸素を亞硫酸ガスに取り繼いで反應速度を迅速ならしめる1種の觸媒と見なすことができる。



酸化物の回収を良くする場合が多い。

ゲールサック塔から出る廢ガスの大部分は爐から入つた空氣の窒素ガスであるが、窒素の酸化物も少量には排出されて損失となる。鉛室内で酸素が不足すると亞酸化窒素 (N_2O) となることがあり、この物は回収されずそのまま逃げる。又 NO が多量にゲールサック塔へ行くと硫酸に充分吸収され難く、塔の外に出て酸化し、煙突から褐色の煙となつて出て損失する。このようにして窒素の酸化物が失われるから、その損失量を補給するために少量の硝酸をクロバー塔で追加するすると硝酸は次のように分解して窒素の酸化物が供給されるのである。

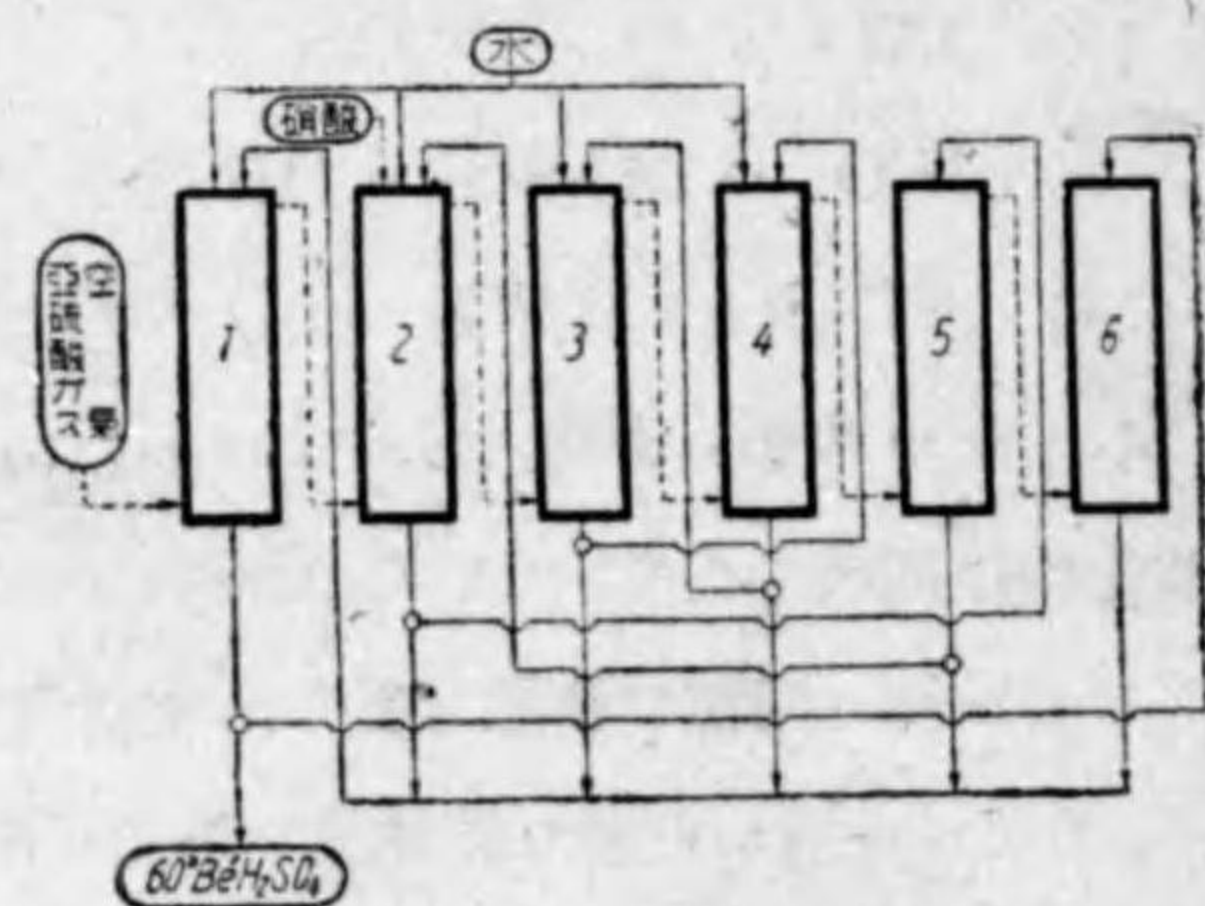


5. 硫酸の煮詰 鉛室硫酸は通常 $50^\circ Be$ (63%) 位の濃度であつて、多くはそのまゝ肥料の製造等に用い、また必要に応じてこれを煮詰めて $66^\circ Be$ (96%) 位の強硫酸を造る。煮詰めを行うには通常珪素鐵の鍋を階段状の爐に竝べてカスケード式によつて蒸發するのである。但し強硫酸の製造は接觸法によるのが有利である。

6. 塔式硫酸製造法 (Tower system) これはグローバー塔が含硝酸の脱硝と同時に、多量の硫酸を生成する事實を應用したものであつて、龐大なる鉛室を廢し、數個のグローバー塔とゲールサック塔を用いて、塔のみで硫酸を製造する方法である。

(1) オプル式 (Opl system) では塔6本を連絡して3組となし、そのうち

- 1) 硝酸の代りにアンモニア酸化器を用いてアンモニアを酸化して得られる酸化窒素を供給してもよい。(硝酸の項参照)



第30圖 塔式硫酸製造法 (オプル式)

始めの3本をグローバー塔とし、後の3本をゲールサック塔として使用するのである。(第30圖参照)

(2) 納式 (納五平氏) では塔の壁材を節約するために、塔と塔をくっつけて一纏めとなして用いる。即ち1個の大きな塔を隔壁によつて6~9個に區劃し、各區劃を夫々1本の塔として使用するのである。

(3) ペターゼン式 (Petersen system) では銅の製鍊所などから出る稀薄な亞硫酸ガス即ち鑛煙を處理する目的で、塔式で作業を行い、且つ循環する硝酸 (窒素酸化物) の量を多くして硫酸を製造するのである。

塔式と鉛室式の比較 塔式の長所は大體次のようである。(1) 鉛室式に比して敷地と容積が甚だ少なくてすむ。(2) 亞硫酸ガスの濃度が相當に變化しても障礙をきたさない。(3) 少量の亞硫酸ガスを含む鑛煙でも有利に處理して硫酸が得られる。(4) 硝酸の消費率が比較的少い。

塔式の短所と見るべきものをあげて見ると次のようである。(1) 多量の酸を高い塔に揚げるのに動力費が多くかかる。(2) 抵抗の多い充填塔を通してガスを送るのにも動力費が多くかかる。(3) 得られる硫酸はグローバー塔酸に當り、鉛室硫酸よりも不純である。但し純硫酸を要する場合には多く接觸式で行うから、純硫酸を得るために特に鉛室式を採用する必要はない。

第4節 接觸式硫酸製造法

1. 總 説 接觸式硫酸製造法の原理は今から約130年前デーヴィー (Davy, 1817) の頃から知られていたが、工業的研究は獨逸のウィンクラ教授 (Winkler, 1878) に始まり、その後獨逸の馬獅子會社 (Badische

- 1) 循環硝酸量を増せば亞硫酸の酸化速度は一層迅速なる。普通の鉛室法に於ても循環硝酸量を特に多くして短時間に多量の硫酸を製造する場合があつて、これを強力式操業法 (Intensive system) と稱している。但しこの方法は鉛室の壽命を短くする。

Anilin und Sodafabrik; イーゲー會社, I. G. の前身) に於て, クニーチ (Knightsch, 1890) の指導のもとに工業的に實施して成功を納めたものである。

接觸法によれば染料, 火薬等の製造に必要な發煙硫酸の製造ができ, またこれを稀釋して任意の濃度の硫酸も造られ, 硫酸の純度も高く, 而も厩大な鉛室を必要とせず, 作業がきれいにできるのである。而して従來は發煙硫酸, 濃硫酸, 純硫酸等を造るには接觸法が有利で, 肥料用硫酸, 稀硫酸等を造るには鉛室法が有利とされていたが, 最近ヴァナヂウム觸媒が使用されるようになってから急に接觸法が發展してきて, 將來鉛室法を壓倒せんとする氣勢をさえ示してきたのである。

2. 接觸法の要領 (1) 亞硫酸ガスと空氣との混合ガスを充分に精製して不純物を去り, (2) この混合ガスを適温に保つて固体の觸媒に接觸させ, (3) 酸化生成した無水硫酸を濃硫酸に吸収させる。

3. 亞硫酸ガスの精製 黄鐵礦を燃焼させて得られる原料ガス中には鐵塵, 砒素, セレン, 硫黄, 硫酸霧, その他の不純物を含み, これらは觸媒毒となつて觸媒の機能を減退させるものであるから充分に精製して取り去らねばならぬ。

ガスの精製を行うには, (1) 先ず除塵室またはサイクロンで粗粒を去り, (2) 次いでコットレルの電氣收塵器で微粒を去り, (3) 次に充填塔に導いて稀硫酸を注いでガスを冷却すると同時に不純物を洗滌し去り, (4) 更に別のコットレルに導いて酸霧を捕集し, (5) 最後に充填塔で濃硫酸を注いでガスを乾燥させる。(次頁第 31 圖参照)

- 1) 温度が高いと As_2O_3 が除去し難く, 又次のコットレルで酸霧を捕集し難い。
- 2) 爐から出るガス中には微量の SO_3 が含まれ, これがガス中の水分と化合して非常に微細な硫酸の粒子となる。この酸霧は捕集困難であるが, 接觸装置の機能を壽命に重大な影響を及ぼすから是非除去せねばならぬ。
- 3) ガスが温つていると後の装置の鐵器を腐蝕する。

4. 温度の調節 接觸法に於ては反應温度の調節が極めて重要である。反應温度は, (1) 反應の平衡状態と, (2) 反應の速度とに影響を及ぼし, (3) 結局亞硫酸ガスの酸化率に關係してくる。

(1) 平衡状態 普通の爐ガスに就て平衡に達したときの SO_2 の酸化率 (即ち 100 量の SO_2 の中で酸化された量) を調べて見ると次のようである。

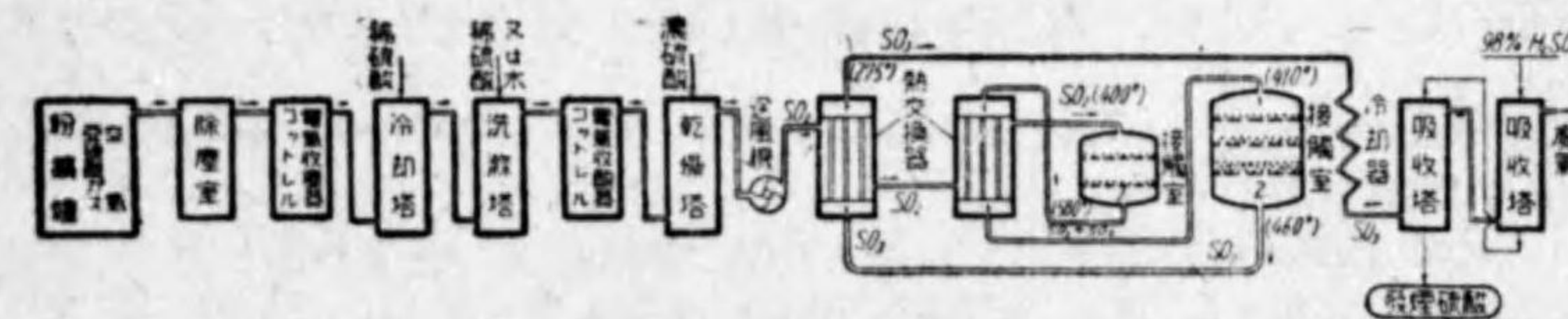
温度	350°以下	400°	500°	600°	700°	800°	900°
酸化率	100%	99%	93%	73%	43%	20%	10%

即ち温度が高いと酸化速度は速いが平衡状態が悪いから酸化率が低くなる。そして平衡状態から見れば酸化率は 400°C 以下のなるべく低温度が良い。

(2) 酸化速度 然るに 400°C 以下では平衡状態は良くても酸化速度が遅くて平衡に達するまでに時間がかかるから, 一定速度でガスを通す場合に矢張り酸化率が低くなる。

(3) 好適温度 結局最高の酸化率を得るためには優秀な觸媒によつて酸化速度を速めながら, できるだけ低温度で反應を起させるにある。しかしながら現在のところ如何に觸媒が優秀であつても 400°C 以下の温度では反應速度が充分でないから, それ以上の温度でなるべく 400°C に近い温度で反應を起させる。これが即ち好適温度である。實際の作業に於ては多くは反應温度が 400~450°C であつて, 酸化率は 95~99% である。

亞硫酸ガスの酸化は大なる發熱反應であるから, 適温を保つために外部から加熱する必要はない。温度の調節を行うには熱交換器を使用し, 反應を終



第 31 圖 接觸式硫酸製造法

つた熱いガスで未反応のガスを豫熱して適温を保たせるのである。熱交換器は多管式汽罐のように多数の鐵管を並べて造り、熱いガスを管内に通じ、冷いガスを管外に通じて熱交換を行わせるのである。

5. 觸媒の種類

(1) 白金 これは最も優秀な觸媒であつて、鹽化白金の水溶液に石綿を浸し、灼熱して白金を沈着させた白金石綿が廣く用いられている。(Badische 式, Tentelew 式等)。また硫酸マグネシウム等の可溶性鹽類の固體表面に白金を沈澱させ、作用が鈍くなつたとき白金の回収を容易にしたものもある (Grillo-Schröder 式)。

(2) ヴァナヂウム¹⁾ これは近年盛んに使用されてきたものであつて、白金よりも安價で、しかも觸媒機能は白金に殆んど匹敵し、且つ白金ほど觸媒毒に對して敏感でないから極めて實用的である。ヴァナヂウムを使用する接觸法にはモンサント式 (Monsanto)、ルルギ式 (Lurgi)、セルデン式 (Selden)、松井-オサメ式等種々ある。松井氏の觸媒は珪藻土、ベントナイト²⁾、シリカゲル等を混合して錠劑型に成形しこれを焼成して得た擔體³⁾に、ヴァナヂン酸カリ、(五酸化ヴァナヂウムを苛性カリ溶液に溶かしたもの)を吸着させて造つたもので、甚だ優秀な觸媒であるといわれている。

(3) 酸化鐵 黃鐵礦を焼いた燒鐵は酸化鐵が主成分であつて、觸媒の機能がある。マンハイム法 (Mannheim process) というのは燒鐵を觸媒として使用するものである。酸化鐵は觸媒能が劣つているから高温で反應を行わせる必要があり、従つて酸化率が低く、反應後のガス中に多量の亞硫酸ガスが残つているから、これを再び白金觸媒等に導いて完全に酸化する必要がある。

- 1) 五酸化ヴァナヂウム V_2O_5 或は更にヴァナヂン酸カリ K_2VO_4 を一層有效な觸媒として働く。
- 2) ベントナイトは酸性白土に類似したもので、膨潤性の強い土である。
- 3) 擔體 (Carrier) とは觸媒を附着させて接觸面積を廣くするもので、石綿、輕石、珪藻土等種々のものが用いられる。

る。

酸化鐵觸媒は觸媒毒に對して比較的鈍感であるから豫めガスの精製を行う必要がない。また酸化鐵觸媒は安價であるから何回でも取り替えることができる。なおガス中の亞硫酸は酸化鐵と化合するから、酸化鐵觸媒を経たガス中には砒素を含まず従つてこのガスは白金觸媒に送つても差支えが無い。つまり酸化鐵觸媒はガスの精製も兼ねて行うことになり、操業が簡易化され、綿密な技術を必要としないところに特徴がある。

(4) その他の觸媒 酸化銅、二酸化マンガン、硫酸ニッケル、硫酸コバルト等も觸媒機能を有しているが一般には用いられていない。

6. 無水硫酸の吸収 接觸室から出るガスの中の無水硫酸 SO_3 は水との結合力が極めて強く、これを直接に水中に導くと先ず水蒸氣と作用して硫酸の煙 (酸霧) を生じ、この酸霧は窒素ガス等の多量のガスの中に存在しているために水と十分に接觸し得ず従つて容易に水に溶けない。よつて無水硫酸の吸収には水蒸氣の分壓の低い濃硫酸 (濃度 98%) に吸収させて發煙硫酸を造り、必要に応じてこれを稀硫酸又は水に加えて任意の濃度の硫酸を得るのである。

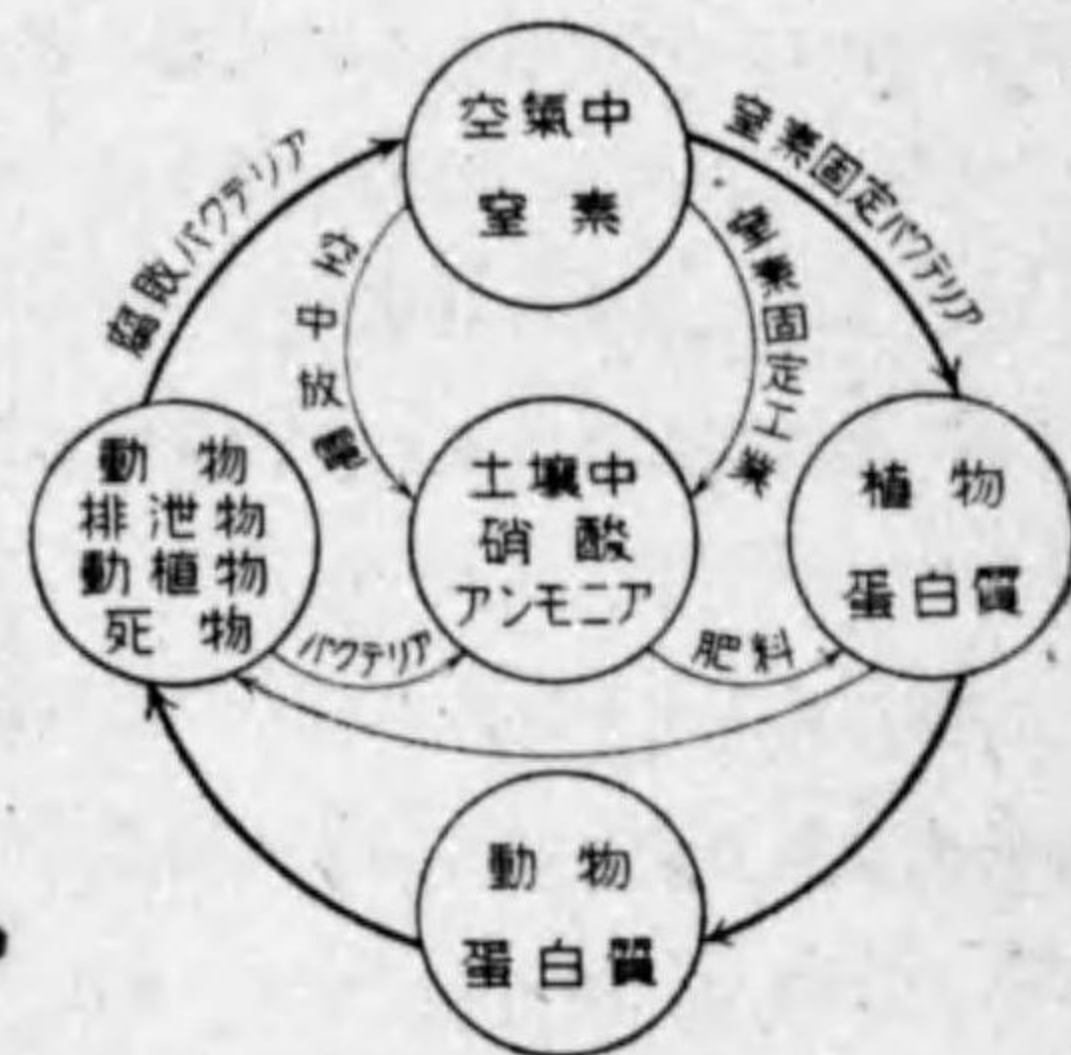
接觸室から出るガスは $50^{\circ}C$ 前後に冷却した後吸収器に送る。吸収器は普通充填塔を2本または數本使用して吸収を完全ならしめる。(第31圖)

第5章 窒素工業

第1節 總論

1. 窒素とその化合物 窒素は他の物と化合する力が弱く、そのまゝでは大して有用なものではないが、その化合物には甚だ有用なものが多い。即ち動物植物の蛋白質、硫酸等の窒素肥料、綿薬等の火薬、その他多くの染料、醫藥等はみな有用な窒素化合物である。遊離の窒素を化合物に変えることを窒素固定 (Fixation of nitrogen) と稱し、窒素を利用する上に極めて重要な事柄である。

2. 窒素の循環 自然界に於ては空気中の窒素は豆類の根瘤バクテリアその他の細菌類によつて固定されて植物蛋白質となり、又空中放電によつて固定されて硝酸やアンモニアとなり、これが肥料となつて植物に吸収されて植物蛋白質となる。植物蛋白質の或る物は動物に攝取されて動物蛋白質となる。これらの蛋白質は終には分解されてアンモニア、硝酸等となり、又或る物は遊離窒素となつて再び空気中に戻される。この現象を窒素の循環という。



第32圖 窒素の循環

3. 窒素工業の重要性 窒素工業は窒素肥料、硝酸、その他の窒素化合物の製造上極めて重要な工業であるが、特に窒素固定工業は無限に存する空気中の窒素を原料として、アンモニア、硫酸、硝酸等を製造するのであつて、農作物の肥料として食料問題に關係し、また火薬の原料として土木、鑛業等

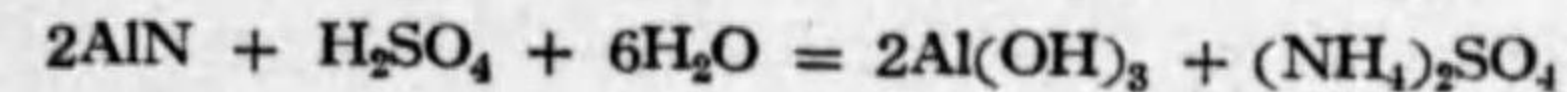
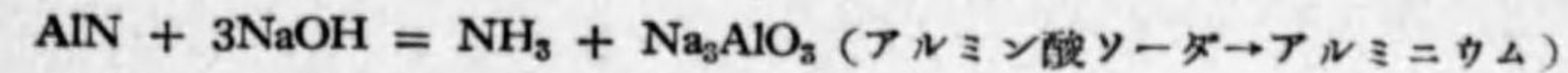
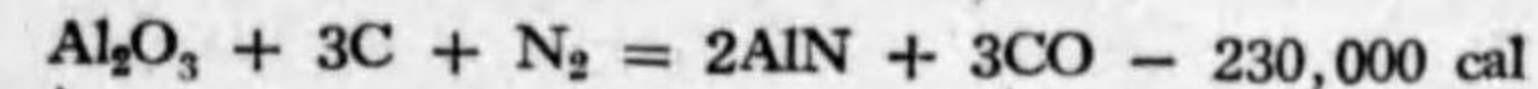
1) 窒素 1t を施肥すれば農産物はその6倍即ち 6t となつて收穫されるという。

にも重要な工業である。

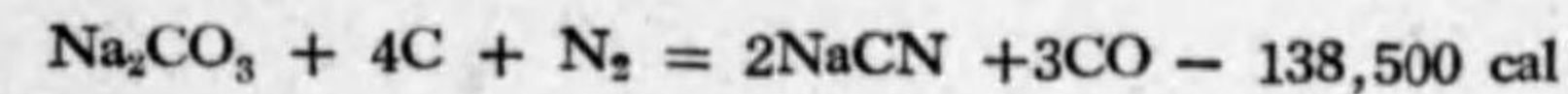
4. 窒素固定法の種類 空中窒素の固定法としては種々の方法が發明研究されたが、現在工業的大規模に實施されているのは殆んど大部分合成アンモニア法によるものであつて、それに次いで石灰窒素法が1部分行われているに過ぎない。

窒素固定法の主なものを列挙して見ると次のようである。

- (1) 合成アンモニア法 窒素と水素を化合させてアンモニアを造る。
- (2) 石灰窒素法 カーバイドに窒素を化合させて石灰窒素を造る。
- (3) アーク法 空気を強いアーク燈の間に通じ、硝酸を造る。
- (4) 窒化アルミニウム法 アルミナと石炭の混合物を強熱して窒素を通ずる窒化アルミニウムを生ずる。この物に苛性ソーダを作用させるにアンモニアを生じ、又硫酸を作用させるに硫酸を生ずる。



- (5) 青化ソーダ法 炭酸ソーダとコークスの混合物を熱して窒素を作用させるに青化ソーダが生成する。



第2節 アンモニア及び硫酸

1. アンモニアの製造法 アンモニアの製造法としては現在合成アンモニア法が最も盛であるが、なお石炭乾溜による副生物アンモニアの回収等も行われている。

アンモニアの工業的製造法を列挙して見ると次のようなものがある。

- (1) 合成アンモニア法 現在最も盛大に行われ、主として硫酸を造る。
- (2) 石灰窒素法 石灰窒素に水蒸気を作用させてアンモニアを得る。
- (3) 石炭乾溜副生物アンモニア コークス工場、石炭ガス工場等で造る。
- (4) 頁岩乾溜副生物 頁岩を乾溜して頁岩油を取るまきの副生物。
- (5) 廢物利用アンモニア アルコール蒸溜殘滓を乾溜する場合、動物の骨等を乾溜する場合、都市下水、尿等を醗酵させて炭酸アンモンをなし、これを蒸溜する場合等

にアンモニアが得られる。

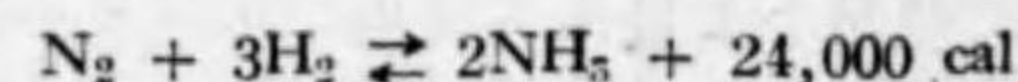
2. アンモニアの用途 アンモニアは現在硫酸肥料に用いられるものが最も多量であるが、また**磷酸アンモニウム** (煖安)、**鹽化アンモニウム**等のアンモニウム鹽となして肥料その他に用い、又アンモニアを酸化して**硝酸**を造り火薬、染料等の原料となし、或は硝酸とアンモニアを化合させて**硝酸アンモニウム** (硝安)となして爆薬、肥料等として用い、或はアンモニアと炭酸ガスとから**尿素**を造つて肥料、合成樹脂等の原料となし、或はアンモニアのまま冷凍機などに使用し、或はアンモニアソーダ工業その他の工業に於て工業薬品として広く用いられる。

なおアンモニアを液化して得られる液体アンモニアは各種の物質を溶解し、その溶液中に於ては水溶液の場合と異つた化学反応を起すので工業上の應用が研究されつゝある。¹⁾

3. 合成アンモニア アンモニアの合成法はドイツ國のハーバー (Fritz Haber, 1869—1934) によつて發明研究され、ボッシュ (Bosch) によつて工業化された (1911)。

要領 窒素と水素の混合ガスを高温、高壓の下で、鐵粉を主體とする觸媒の上に通ずると混合ガスの1部分がアンモニアに變化するからこれを分け、未變化のガスは原料ガスを補充して循環させる。分離したアンモニアは普通は硫酸と化合させて**硫酸**となして肥料にする。

理論 窒素と水素が化合してアンモニアを生ずる反應は可逆反應であつて、次の式によつて示される。



(1) **壓力の關係** 窒素と水素が化合してアンモニアを生ずる反應は體積が縮少する反應であるから、かゝる反應は原則として**壓力が大きいほど**化合量が多く、變化率が大きなるものである。

1) 例へば液体アンモニアに食鹽を溶かして炭酸ガスを作用させるにカーボミン酸ソーダ $\text{NH}_2 \cdot \text{COONa}$ を生ずる。この物は過熱水蒸氣の作用によつてアンモニアを放出して重碳酸ソーダに變化する。(ソーダ工業への應用)

上式に於て平衡に達した場合の N_2 , H_2 , NH_3 の各分壓を夫々 p_{N_2} , p_{H_2} , p_{NH_3} とし、平衡恆数を K とすれば、質量作用の法則により次の關係がある。

$$\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \times p_{\text{H}_2}^3} = K$$

今便宜上 N_2 と H_2 の分壓の和を pc とすれば次のように考えてもよい。

$$\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{pc^4} = K \quad \therefore \frac{p_{\text{NH}_3}}{pc^2} = K_1$$

然るに平衡に達した場合に、生成している NH_3 の量は事實上少量なのであるからガスの全壓力 P は大體に於て N_2 と H_2 の示す壓力即ち pc に等しいと考へても大した誤りとはならない。

$$\text{即ち } P \approx pc \quad \therefore \frac{p_{\text{NH}_3}}{P^2} = K_1 \quad \therefore \frac{p_{\text{NH}_3}}{P} = K_1 \times P$$

然るに p_{NH_3}/P は變化率又はアンモニアの收率と考へることができから、大體に於て**アンモニアの收率は壓力に正比例**する筈であつて、實驗の結果は大體そのようになってゐる。實際には最低100氣壓、最高1,000氣壓を用いてゐる。

(2) **溫度の關係** アンモニアの生成は發熱反應であるから、平衡状態は低溫度の方が良い。然し低溫度では觸媒を用いてもなお**反應速度**が遅くて間に合わないから相當の**高溫度**を必要とする。實際には500°C前後で行つてゐる。但しこの溫度を保つのに外部から加熱する必要は殆んどない。

(3) **觸媒** 觸媒としてはオスミウム、ウラニウム等が良好であるが高價であるから、普通には鐵粉にアルミナ等を混じたものを特別の方法で製出して使用する。例へば酸化鐵に少量のアルミナ、マグネシア、アルカリ等を加えて水素ガス中で加熱還元して製する。

窒素を得る法 アンモニア合成用の窒素は空氣から分離して用いる。

空氣から窒素を分離するには次の2種の方法が行われている。

(1) **空氣の液化蒸溜による法** 空氣を強く壓縮し、同時に -140°C 以下の低溫度に強冷すると空氣は液化する。この低溫度を得るためには氣體の膨脹による吸熱作用を應用する。液体空氣を蒸溜 (精溜) すれば沸點の低い窒素

第3表 溫度壓力とアンモニア生成量との關係

溫度 °C	平衡状態に於けるガス中のアンモニア容量 %		
	1 氣壓	100 氣壓	200 氣壓
700	0.022	2.1	4.1
600	0.049	4.5	8.3
500	0.130	10.4	17.6
400	0.440	25.1	36.3

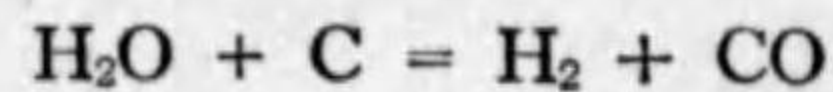
(沸點-196°C)が溜出し、沸點の高い酸素(沸點-183°C)が残留するからこれによつて窒素を分けて取ることができる。

(2) 發生爐ガスの利用 發生爐ガスは一酸化炭素の外に約60%の窒素を含むからこれを利用する。但し後記の方法により水蒸氣を以て一酸化炭素を除去すると同時に水素を生成させて水素を含む窒素ガスとして用いる。

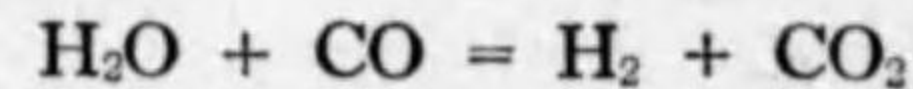
水素の製造 アンモニア合成工業に於ては水素ガスの製造に最も多額の經費を要するものであつて、純粹の水素を最も安價に製造することがこの工業の生命である。水素の製造法には種々あるが主要なものをあげると次のようである。

(1) 水の電解による法 普通は苛性ソーダの20%溶液を用いて水の電解を行う。すると陽極に酸素が出て陰極に水素が得られる。電解法によれば純粹の水素が得られて精製の經費がいらぬ代りに電力費が多くなり、相當に高價な水素となるからなるべく他の安價な方法が望ましい。

(2) 水性ガスによる法 これは最も廣く行われている。水蒸氣を強熱したコークスで分解して得られる水性ガスは主として水素と一酸化炭素とから成つている。(燃料の章参照)



この一酸化炭素を利用して更に餘分の水を分解せしめて水素の量を増すために、水性ガスに水蒸氣を混ぜて、500°C位に熱した酸化鐵等の觸媒上に通じて、



なる反應を起させ、水素を増すと同時に一酸化炭素を炭酸ガスに變じてこれを壓力水、アルカリ等で洗い去り、微量に残る一酸化炭素を蟻酸銅アンモニア液に吸収させて除去すればこゝに純良な水素が得られる。近年は高價なコ

1) 原料ガスの純粹でないが觸媒の機能を害し、又未反應ガスを循環して使用するから微量の不純物でも次第に蓄積して反應を妨害する。

ークスを用いる代りに安價な劣質石炭、半成コークス、褐炭等を使用して水性ガスを造り、この水性ガスに混在するメタン等を強熱分解せしめる方法などが行われている。

なお前記の窒素原料を得るために發生爐ガスを利用する場合にもガス中の一酸化炭素を水蒸氣と作用させて水素を生成せしめて利用する。

(3) コークス爐ガスから水素の分離 石炭の乾溜によつて得られるガス中には40~50%の水素が含まれている。このコークス爐ガスを壓縮、冷却してメタン、一酸化炭素等を液化して除去すれば、最も液化し難い水素(沸點-252°C)が残留する。

(4) その他の法 食鹽水の電解によつて苛性ソーダを造る場合の副生物水素、澱粉質のブタノール醱酵の際に副生する水素等が利用され、又メタン等を含む天然ガスを熱分解して水素を製することができる。

アンモニア合成爐 これは觸媒を充填しておくものであるが、ガスの高壓に耐える必要があるから大砲の砲身のような形のものを用い、且つ高温の水素、窒素等にも耐える必要があるから、クロム-ニッケル鋼等の特別な合金鋼で厚く丈夫に造つておかねばならぬ。この合成爐に窒素1容と水素3容との混合ガスを高

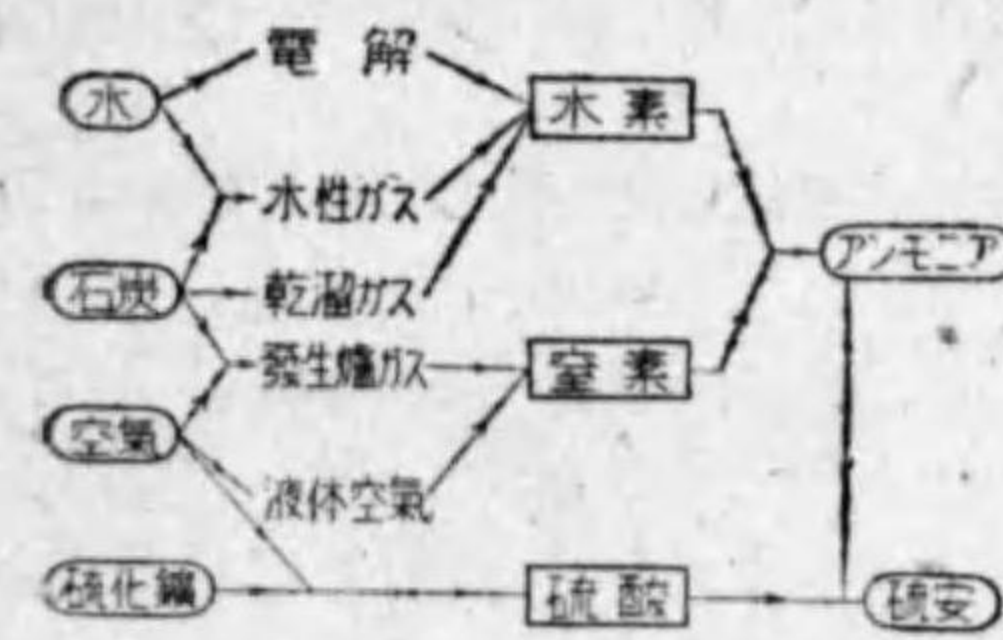


第33圖 合成爐

壓の下に通ずる

と原料ガスの

10~20%がアンモニアとなるから、これを水に吸収させてアンモニア水となすか、又は冷却して液體アンモニアにする。アンモニアを分離した残りのガスは更に原料ガスを補充して繰り返



第34圖 合成アンモニア製造工程圖

し合成爐に送るのである。

アンモニア合成の工業的諸法

アンモニア合成の工業的方法には原料ガスの製法、その精製法、壓力條件等の相異によつて各種の方法が行われているが、根本原理はハーバーの研究發明に外ならないのであつて要點は大同小異である。今主要な方法をあげるその次のようである。

(1) ハーバー・ボッシュ法 (Haber-Bosch process) これは獨逸で最初に實施された方法で、水素は水性ガス法、窒素は發生爐ガス法により、壓力は200氣壓を用いる。

(2) クロード法 (Claude process) これは佛國法であつて、1,000氣壓という高い壓力を用いるのが特色である。従つて反應後のガス中にはアンモニアが40%も含まれて来る。

(3) カザレ法 (Casale process) 伊太利法で、800氣壓を用いる。

(4) ファウザー法 (Fauser process) これも伊太利法で、250氣壓を用いる。

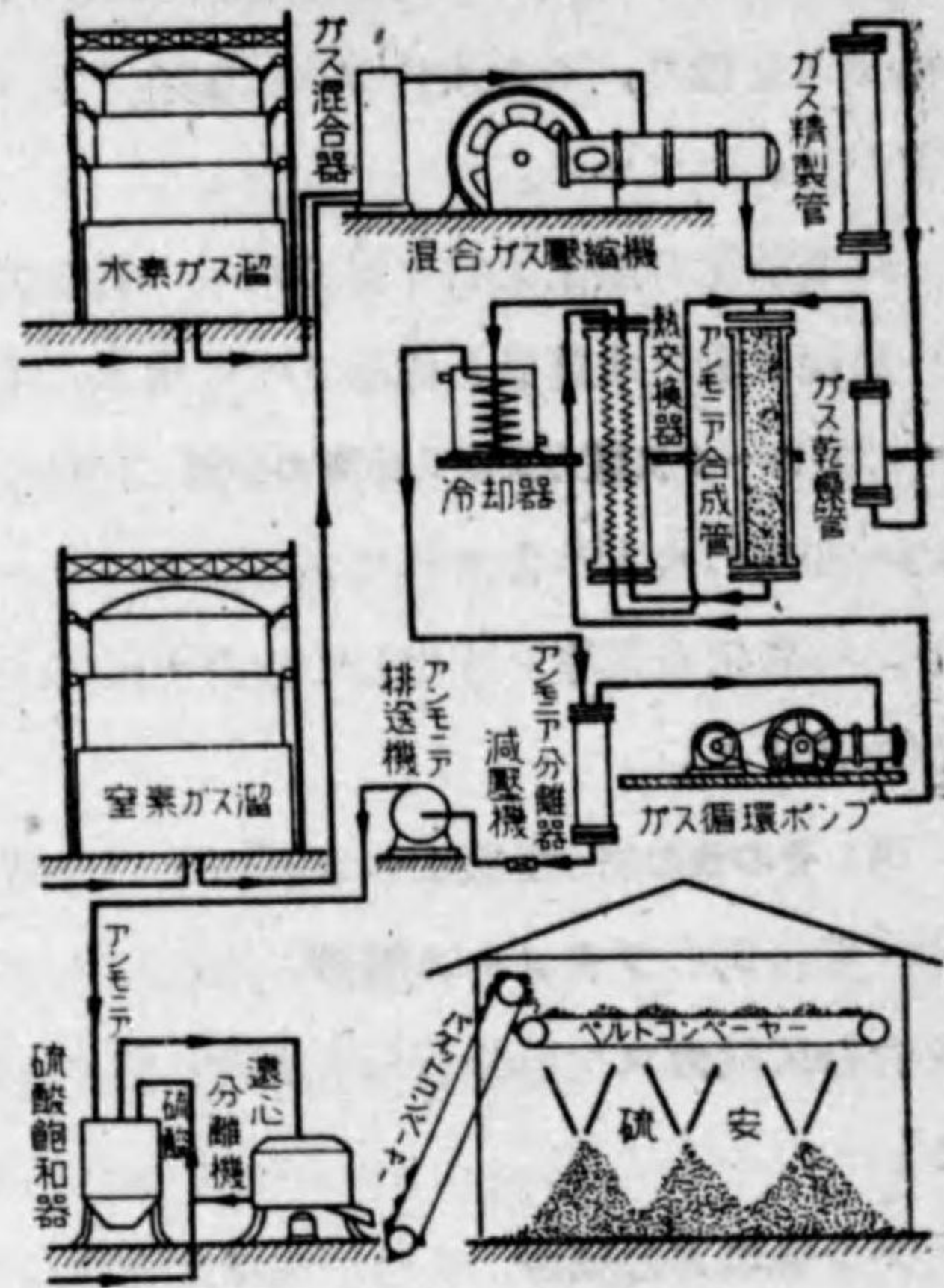
(5) モンスニー法 (Mont Cenis process) これはウーデ法 (Uhde process) とも稱せられ、獨逸で行われた。この方法は100氣壓という低い壓力を用いるのが特色であつて、裝置が簡単にできる。

(6) 日本法 これは我が國獨特の方法で、國産の機械裝置を以て工業化されたもので、壓力は300氣壓を用いる。

(7) アメリカ法 これは N. E. C. (Nitrogen Engineering Corporation) 法とも稱し、300氣壓を用いる。

4. 副生物アンモニア 石炭又は頁岩を乾溜するときに發生するアンモニア

はこれを回収して硫安の製造等に利用する。普通石炭又は頁岩を乾溜すれば



第35圖 アンモニアを合成して硫安を造る

ばそれらに對して、1.0~1.3%の硫安を得るものである。

石炭乾溜の副生アンモニアを回収して硫安を得る方法に3種ある。

(1) ガス液を蒸溜する法 乾溜によつて出るガスを冷却、水洗して分離されるガス液をアンモニア蒸溜器の上部から流下し、塔の下部

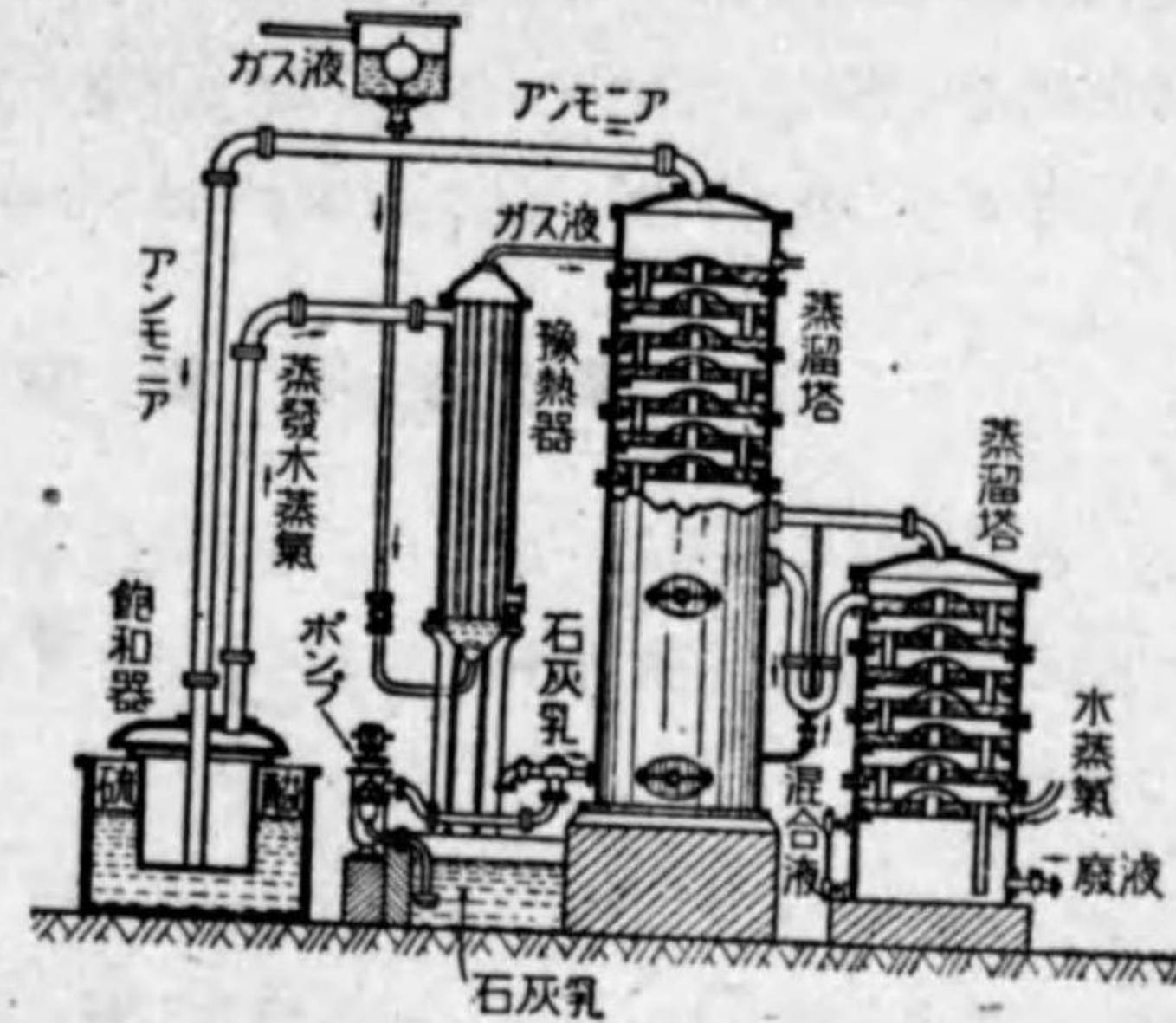
で石灰乳を混入し、別の蒸溜器に移してその底部から水蒸氣を吹き込むと、ガス液中の炭酸アンモニウム等は先ず熱のみによつて分解揮發し、次で石灰乳によつて硫酸アンモニウム、鹽化アンモニウム等が分解してアンモニアを遊離し水蒸氣と共に塔頂から出る。このアンモニアガスを飽和器に導き、硫酸に吸収させて硫安の結晶を得る。(第36圖)

(2) 直接法 これは乾溜ガスを直接硫酸に接觸させて硫安を得る方法であつて、ガス液が凝縮しない程度の高溫でタールを除いたガスを硫酸に作用させる方法である。

(3) 半直接法 乾溜ガスを冷却してガス液を分け、次でタールを除去した後硫酸に作用させ、またガス液は蒸溜してそのアンモニアを硫酸に吸収させる。

5. 硫安 硫安を造るには合成アンモニア、副生物アンモニア等のアンモニアガスを飽和器に導き、硫酸に吸収させて硫安の結晶を造り遠心分離機で母液を去り、母液は飽和器に戻せばよい。

なおアンモニアを亞硫酸水に吸収させて亞硫酸アンモニウムの水溶液を得

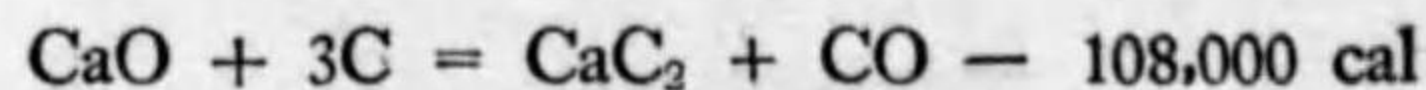


第36圖 アンモニア蒸溜器

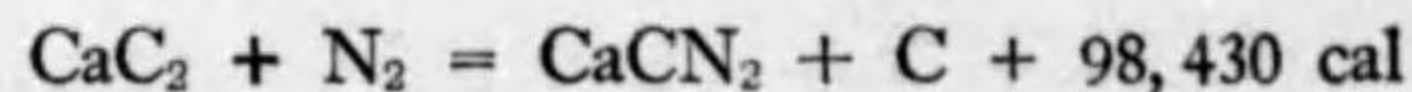
これを空気で酸化して硫酸の溶液となし、この溶液を蒸発して硫酸の結晶を得る方法も考案されている。この方法は蒸発作業を必要とする代りに硫酸の製造を必要としない特長がある。(堀省一期氏の研究)

第3節 石灰窒素

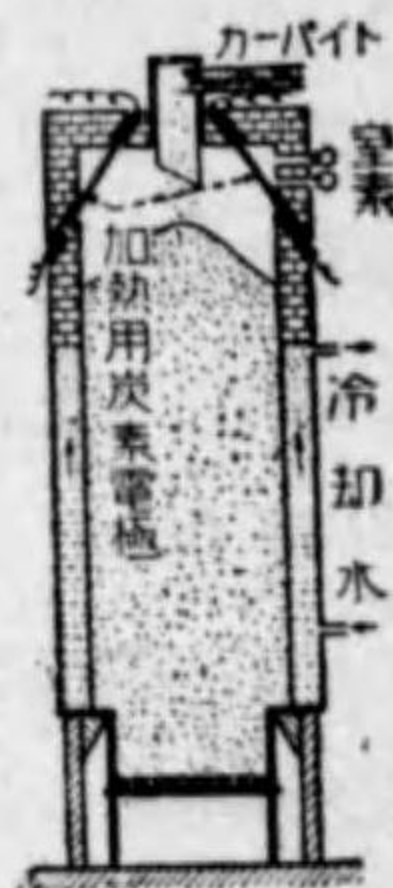
1. 石灰窒素の製造法 生石灰に良質の無煙炭(又はコークス)を混ぜて電気爐で 2,000°C 位に強熱すると次のような吸熱反応を起してカーバイドができる。



カーバイドの粉末を 1,000°C 位に熱して窒素を通すと発熱反応を起して窒素が吸収され、石灰窒素(カルシウム・シアナミド)が生成する。



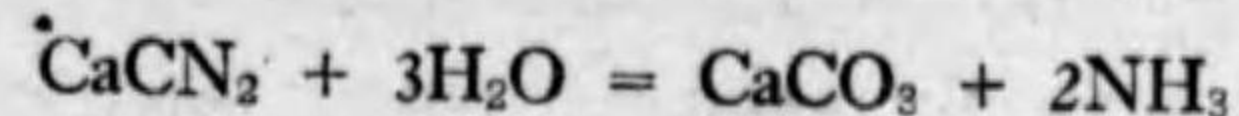
2. 窒化窯 カーバイドと窒素を反応させる窒化窯は普通耐火煉瓦で造った直立圓筒型のものであつて、反応を開始するまでは炭素電極に電流を通じて加熱する必要があるが、その後は反応熱によつて高温に保たれるから加熱する必要なく、寧ろ 1,400°C 以上にならぬように冷却して逆反応を防止する必要がある。生成した石灰窒素は粘結しているから、窯底の床棒を時々取り外して掻き落す。



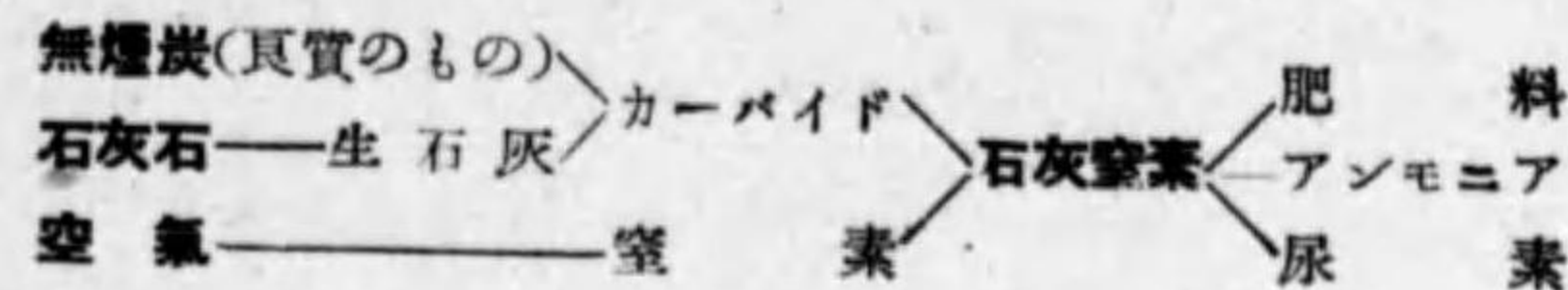
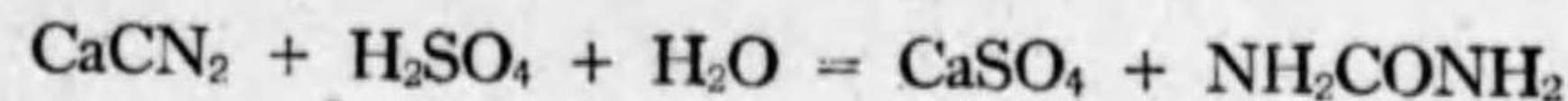
第37圖 窒化窯

3. 石灰窒素の用途 石灰窒素は黒鉛質の炭素を含んでいるが、そのまま肥料として用いる。又石灰窒素に水蒸気を作用させてアンモニアを造る。但し経済的ではない。

1) 純粹のカルシウム・シアナミドは炭酸石灰とアンモニアを 800°C 位で反応させて造ることができる(永井彰一郎氏, 工業化学雑誌, 昭 16, 662)。



又石灰窒素に酸を作用させると尿素が得られる。

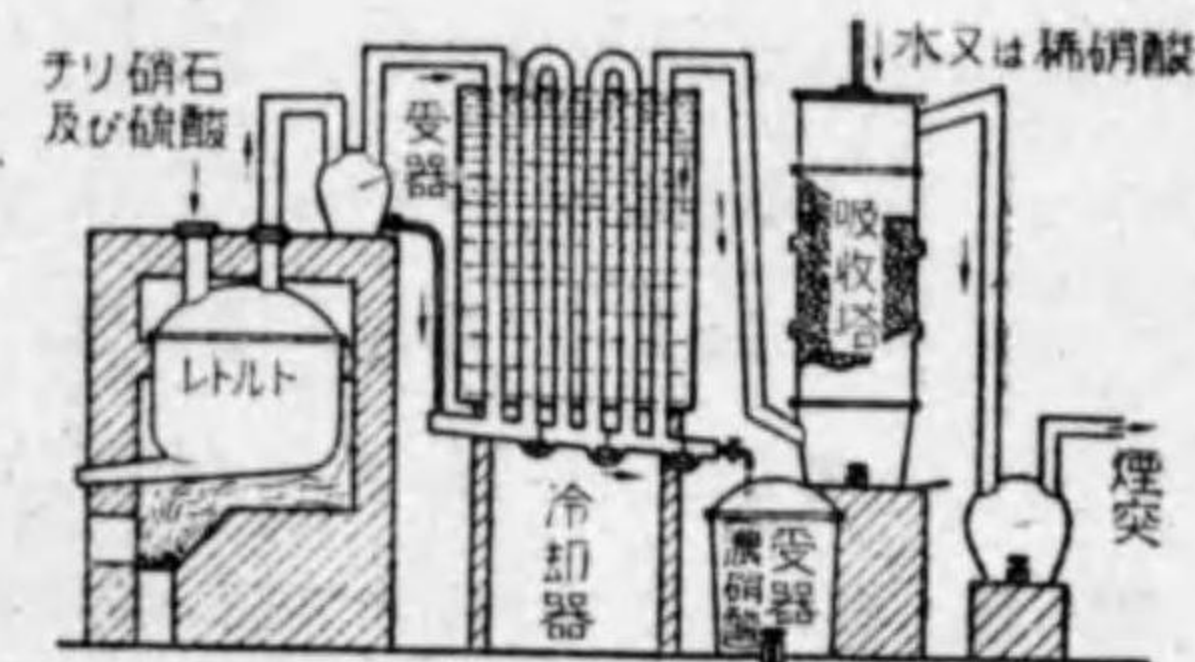


第4節 硝酸

1. 總説 硝酸は硫酸と共に火薬、染料、セルロイド等の製造に多量に用いられ、また近年は硝安、硝酸尿素等の肥料となすことが注目されている。

硝酸の製造法には(1)チリ硝石法、(2)アンモニア酸化法、(3)空気硝化法の3種がある。昔はチリ硝石法が唯一の硝酸製造法であつたが、最近ではアンモニア酸化法が最も盛となり、チリ硝石法は非常に衰微した。空気硝化法は不経済のために現在は行われなくなつた。

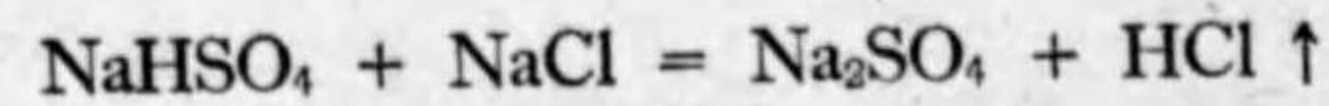
2. チリ硝石法 水平圓筒型または壺型の鑄鐵製レトルトにチリ硝石と濃硫酸を入れて外部から熱すると、150°C 位でチリ硝石が分解して硝酸の蒸氣が出てくるからこれを珪素鐵、耐酸陶器又はガラスの管に導いて外部から水で冷却して大部分の硝酸を凝縮させ、残りは充填塔に導いて水又は稀硝酸に吸収させる。(第38圖)



第38圖 チリ硝石から硝酸の製造

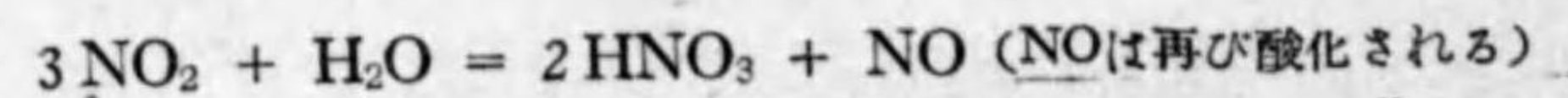
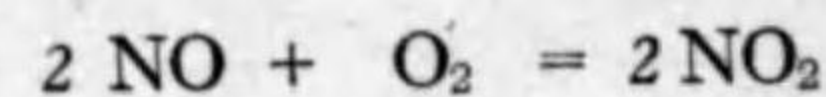
1) $2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3$ なる反応によれば硫酸の消費量が少く且つ直接硝酸が得られて有利に見えるが、この反応は高温を要するため硝酸の分解が多く、また硝酸は熔融状態で得られないから取り出すのに不便で実施し難い。

重硫酸ソーダはレトルトの中に熔融状態で残留するから、これを外部に流し出す。重硫酸ソーダは食鹽と共に加熱して芒硝を造つたりするのに利用される。



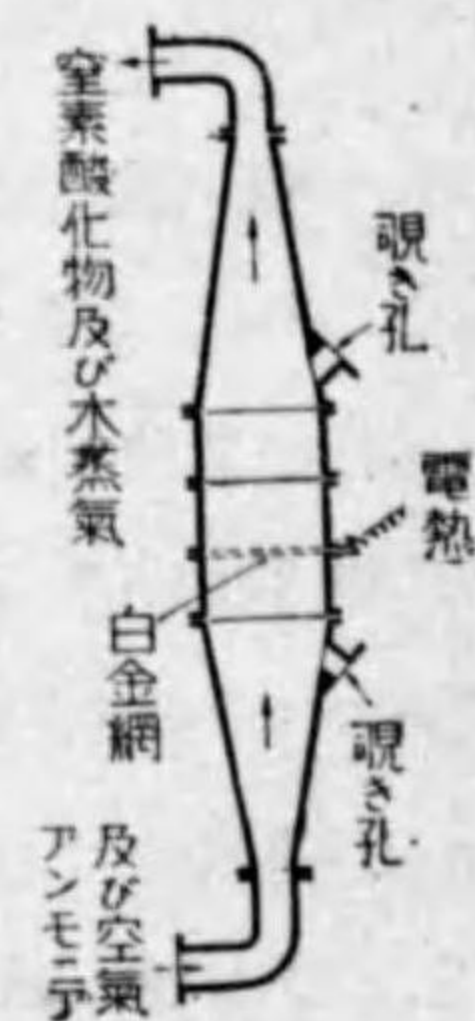
3. アンモニア酸化法 アンモニア酸化法は約 45 年前オストワルド (Ostwald, 1853—1932) によつて研究されたものでオストワルド法ともいふ。當時はアンモニア合成法が無かつたからこの方法は

大して有意義ではなかつたが、今日アンモニアの合成が隆盛を極めるに至つて大きな意義を有することゝなつた。
要領 アンモニアと空氣の混合ガスを約 800°C に熱した白金網 (觸媒) を通過させると酸化窒素 NO を生ずる。この酸化窒素を冷却し、過剰の空氣で酸化させて過酸化窒素 NO₂ となして水に吸収させると硝酸が得られる。



觸媒 觸媒としては極めて細い白金線で織つた白金の網がよい。白金網に最初電流を通じ (或はガス焔で加熱して) 800~900°C に保ち、アンモニアに約 10 倍容の空氣を混ぜた混合ガスをこれと觸れさせると發熱反應を起して酸化窒素を生ずる。一旦反應が始まつたら加熱を止め、溫度が昇り過ぎないように冷却水その他の方法によつて溫度を調節すれば、アンモニアの 90~95% を酸化窒素に変ずることができる。生成した酸化窒素を冷却する

1) 内田俊一、佐々木一雄兩氏の研究によれば、酸化鐵に5%の酸化鉛を添加して得られる卑金屬觸媒は白金網に劣らぬ觸媒能を有しているといふ。



第 39 圖
アンモニア酸化器

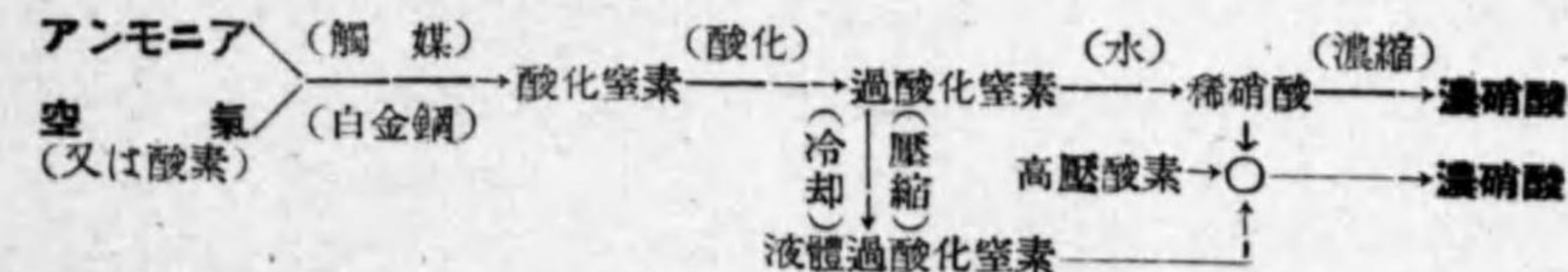
とガス中に存する過剰の空氣によつて次第に酸化されて過酸化窒素となる。

過酸化窒素の吸収 過酸化窒素を水に吸収させるためには不銹鋼で造つた吸収塔 (充填塔) を數本並べて用いる。ガスを塔の下部に導入し、塔頂から水又は稀硝酸を流下してガスを吸収させ、流下した硝酸は更に塔頂に送つて繰返し吸収を行わしめ、濃度 50% 前後の硝酸を得る。

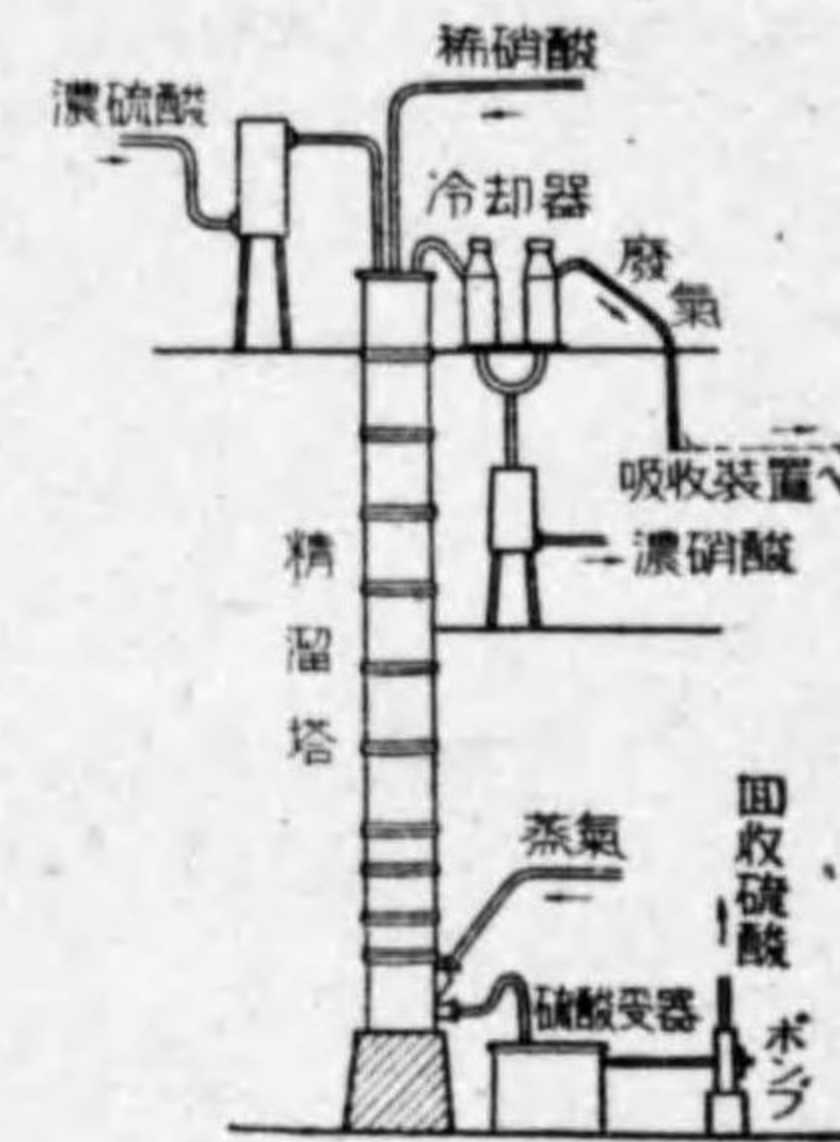
吸収塔は大量のガスを扱わねばならないから容量の大きなものを要する。この不利を避けるためには原料として空氣を用いる代りに酸素を用いてガスの體積を減じ、或はガスに壓力をかけて吸収を行わしめたりする。

硝酸の濃縮 濃硝酸を得るためには稀硝酸に濃硫酸を混ぜて精溜塔の上部に送り、下方から水蒸氣を吹き込んで加熱すると水分は濃硫酸に吸収されて硝酸の蒸氣が出てくるからこれを冷却して凝縮させればよい。この方法によつて濃度 98% 位の濃硝酸が得られる。

なおアンモニアを酸化して得た過酸化窒素を含むガスを 3 氣壓、-10°C 位に壓縮冷却して過酸化窒素の過半を液化分離し、残りのガスを水に吸収させて稀硝酸を得、この稀硝酸に液體過酸化窒素を混じて高壓の酸素を作用させると直接に98%硝酸を造ることができる。(ファウザーの方式 Fauser system)



1) アンモニア酸化器には壓力を用いるのは理想的ではない。アンモニアの酸化は體積膨脹の反應であるから壓力を用いると酸化率が減少するのである。



第 40 圖 硝酸濃縮装置
(Pauling 式)

4. 空氣硝酸法 空氣を強いアーク燈の間に通じて $4,000^{\circ}\text{C}$ 位に強熱すると空氣中の酸素と窒素が化合して少量の酸化窒素を生ずる。これを冷却すると更に空氣中の酸素と化合して過酸化窒素となるからこれを水に吸収させて硝酸を造ることができる。この方法はノールウェーで工業的に行われた時代があるが多くの電力を要し、不經濟であるので現在は行われなくなった。

第6章 肥料

第1節 總論

1. 肥料の3要素 植物が成長發育するためには種々の物質を攝取する必要がある。その内炭素は炭酸ガスとして空氣中から吸収同化する¹⁾のであるが、その他の物は皆土壤から吸収するのである。植物の成長に必要な物質を吸収同化され易い形態にして土壤に供給するものを肥料という。

肥料の内でも最も大切なものは窒素、磷、及びカリウムの化合物であつて、これらを肥料の3要素という。肥料は主として3要素に重きをおけばよい。而して3要素を適當に含む肥料を完全肥料と稱し、多くは適宜調合または配合して造るから調合肥料または配合肥料ともいう。

2. 肥料の意義 自然界に於ては植物に必要な養分は岩石や礦物などの風化作用によつて生成した土壤、並びにそれに混じている動植物質の腐朽物等によつて與えられるのであるが、窒素、磷、カリウムの3要素は多量を要するため同じ土地で耕作を繰り返すと不足を來たすようになる。この不足を補うため、又進んで更に多くの收穫を得るために土壤に供給するものが即ち肥料である。我が國は單位面積の耕地から收穫する農産物の量が世界一であり、また單位耕地の施肥量も世界一である。

3. 肥料の分類 肥料には多くの種類があつて次のように種々の方面から分類される。

- 1) 植物に必要な元素は C, H, O, N, P, K, Ca, S 等で尙微量に Si, Fe, Na, Mn, Cl, Al 等を要する。
- 2) 植物は空氣中に約 0.03% 含まれている CO_2 を吸収し、葉綠素の觸媒作用により、日光のエネルギーを取つて葡萄糖を合成し、更にこれから澱粉、脂肪、蛋白質その他各種の有機化合物を合成する。

- A { 單味肥料 { 窒素肥料……硫安, 石灰窒素, ナリ硝石等
 磷酸肥料……過磷酸石灰, トーマス燐肥等
 カリ肥料……硫酸カリ, 鹽化カリ等
- 調合肥料 (配合肥料, 完全肥料)……適宜調合して造る。
- B { 有機質肥料 { 動物質肥料……魚粕, 乾血, 骨粉等
 植物質肥料……油粕, 米糠, 綠肥等
- 無機質肥料 (礦物質肥料)……硫安, 過磷酸石灰, 硫酸カリ等
- C { 自給肥料 (手間肥)……糞尿, 堆肥, 厩肥, 綠肥等
- 販賣肥料 (金肥)……硫安, 過磷酸石灰, 油粕, 魚粕等
- D { 天然肥料 ……堆肥, 綠肥等 (多くは不溶性有機質で遅効性)
- 人造肥料 (化學肥料)……硫安, 過磷酸石灰等 (多くは水溶性無機質で速効性)

第2節 窒素肥料

1. 天然窒素肥料 天然肥料は3要素を種々の割合で同時に含んでいるものであるが、主として窒素肥料と考えられるものは豆粕, 乾血, 魚肥, 糞尿等である。

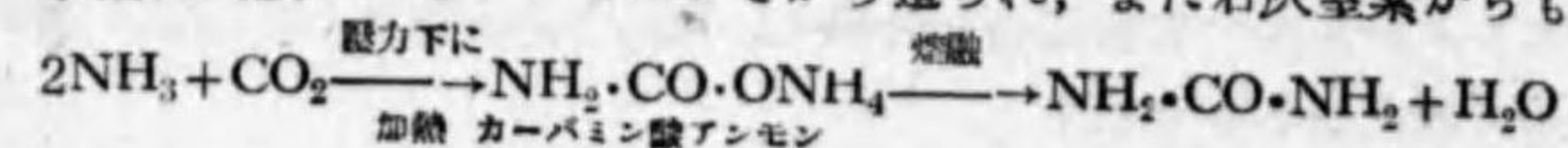
2. 人造窒素肥料

(1) 硫安 現在最も多量に造られる窒素肥料である。但し硫安の硫酸根は肥効少く、又土壤を酸性となして害を及ぼすことがあるから硫安は理想的の肥料とはいえない。硫酸の節約という方面から考えて見ても硫安に代る安価な窒素肥料を造ることは將來重要な問題と思われる。

(2) 石灰窒素 石灰窒素は毒性を有しているが、適當に使用すれば有害生物を死滅させ、同時に肥効をあらわすものである。肥料として用いるときには播種又は移植の1~2週間前に施して分解を待たねばならぬ。石灰窒素は土中で次第に分解してアンモニアを生ずる。

(3) その他の窒素肥料 硝酸ソーダ, 硝酸石灰, 硝酸アンモン, 尿素, 又は

1) 尿素は炭酸ガスとアンモニアから造られ、また石灰窒素からも造られる。



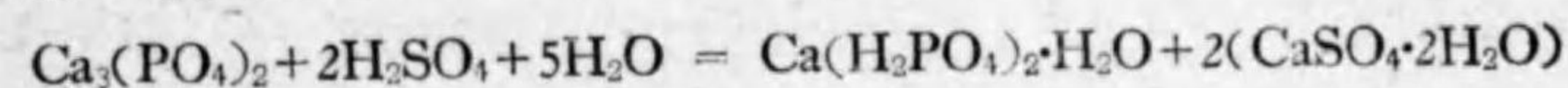
尿素石膏, 硝酸尿素, 鹽化アンモン, 炭酸アンモン等種々あるが、そのうち硝酸アンモン, 尿素, 鹽化アンモン, 炭酸アンモン等は吸濕性が強く、湿度の高い我が國では使用し難い。

第3節 磷酸肥料

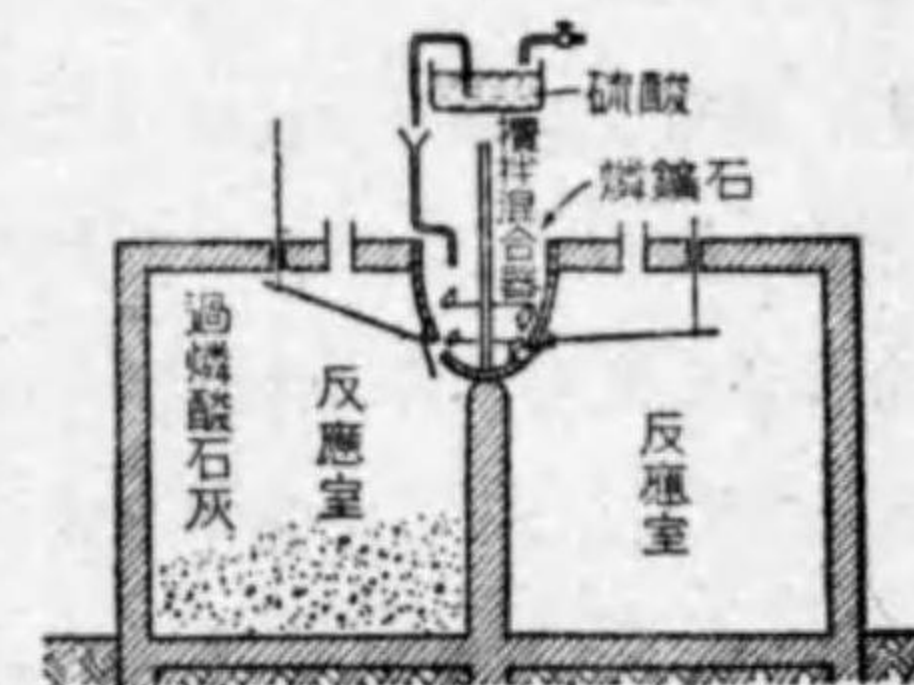
1. 總説 磷酸肥料としては骨粉, 骨灰, トーマス燐肥等も用いられるが、最も重要なものは燐礦石を原料として造られる過燐酸石灰, 重過燐酸石灰, 磷酸アンモン等の磷酸肥料である。燐礦石は海鳥その他動物の遺骨等から生成されたものと考えられるが我が國には産出乏しく外國からの輸入を仰がねばならない。

2. 過燐酸石灰

要領 水に不溶の磷酸三石灰 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を主成分とする燐礦石に硫酸を作用させて水に可溶の磷酸一石灰 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ としたもので、同時に多量の石膏を含んでいるものが過燐酸石灰である。



過燐酸石灰の製造 燐礦石を粉碎し、これに適當の水分を含有する硫酸 (例えば鉛室硫酸) を計算量加えて3分間位攪拌混合し、この泥狀物を大きな反應室 (むろ; 窖; Den) に何回も落とし込み、室が充滿したならば數日間放置する。この間に發熱反應が起つて $110\sim 120^\circ\text{C}$ に昇り、原礦の不純物



第41圖 過燐酸石灰の製造

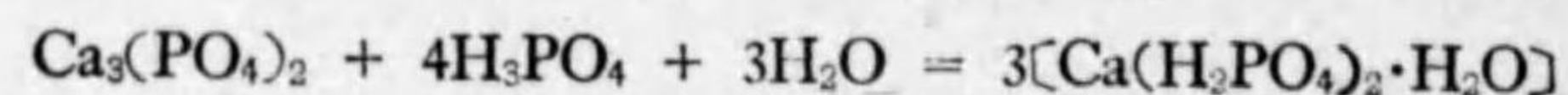
1) 尿素石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ は尿素と石膏とを加熱化合させて得られ、吸濕性が無く優秀な肥料である。

2) 水分は生成する石膏に結晶水と興えて全體を多孔質の碎け易い塊となすために必要である。

も分解して CO_2 , HF , SiF_4 等の煙霧が出て、全體が多孔質の碎け易い塊に固化する。これを室の後方からトコロテンを押し出すように全體を少し宛押し出しながら室の前面で羊羹を切るように削り落し、後粉碎して貯蔵する。

過磷酸石灰の肥効成分 過磷酸石灰の肥効成分は水に可溶の磷酸一石灰であつてその含有量は P_2O_5 として計算して僅か 15% 程度である。過磷酸石灰に含まれている多量の石膏は肥料として價値が無く、包装、貯蔵、運搬等に無駄な費用をかけさせるものである。肥効のない無用の含有物を **バラスト** (Ballast) と稱している。バラストは土壤を荒廢させることがあるから注意せねばならぬ。

3. 重過磷酸石灰 過磷酸石灰を造るのと同様な方法により、硫酸を用いる代りに磷酸を使用して磷酸に作用させると、石膏を含まない磷酸一石灰が得られる。これを重過磷酸石灰 (Double superphosphate) という。



重過磷酸石灰はバラストを含むことが少く、水溶性磷酸が 40~45% も含まれている。

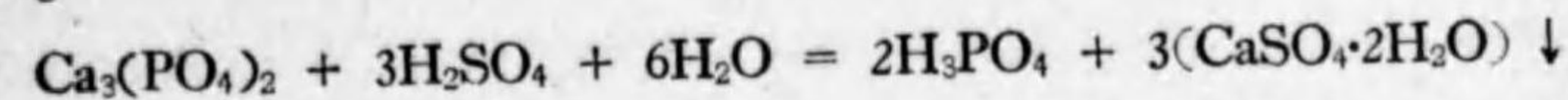
4. 磷酸アンモン 磷酸にアンモニアを化合させて得られる磷酸アンモンは窒素と磷の2要素を含む肥料である。磷酸一アンモン $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ は窒素含有量に比して磷の含有割合が多くて肥料として適當でなく、磷酸三アンモン $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ は窒素と磷の比は適當であるが、アンモニアを揮發して失い易い。よつて**磷酸二アンモン**が肥料として用いられる。

磷酸二アンモンは**デアムフォス** (Di-ammophos) の名で販賣されたが、現今は磷酸二アンモンを單獨で使用するよりも寧ろ硫酸と混合したりして用いられる。又硫酸を混有する磷酸液を造りこれにアンモニアを通じて硫酸と磷酸アンモンの複鹽を造らせることもできる。**ロイナフォス** (Leunaphos), **アンモフォス** (Ammophos), 我が國の**硫磷安** (71 頁) 等はいずれも硫酸と

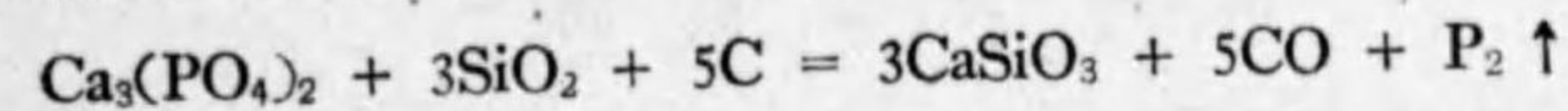
磷酸アンモンを含む肥料である。

5. 磷酸の製造 重過磷酸石灰、磷酸アンモン等を造るには磷酸を製造する必要がある。磷酸の製造法には湿式と乾式の2種ある。

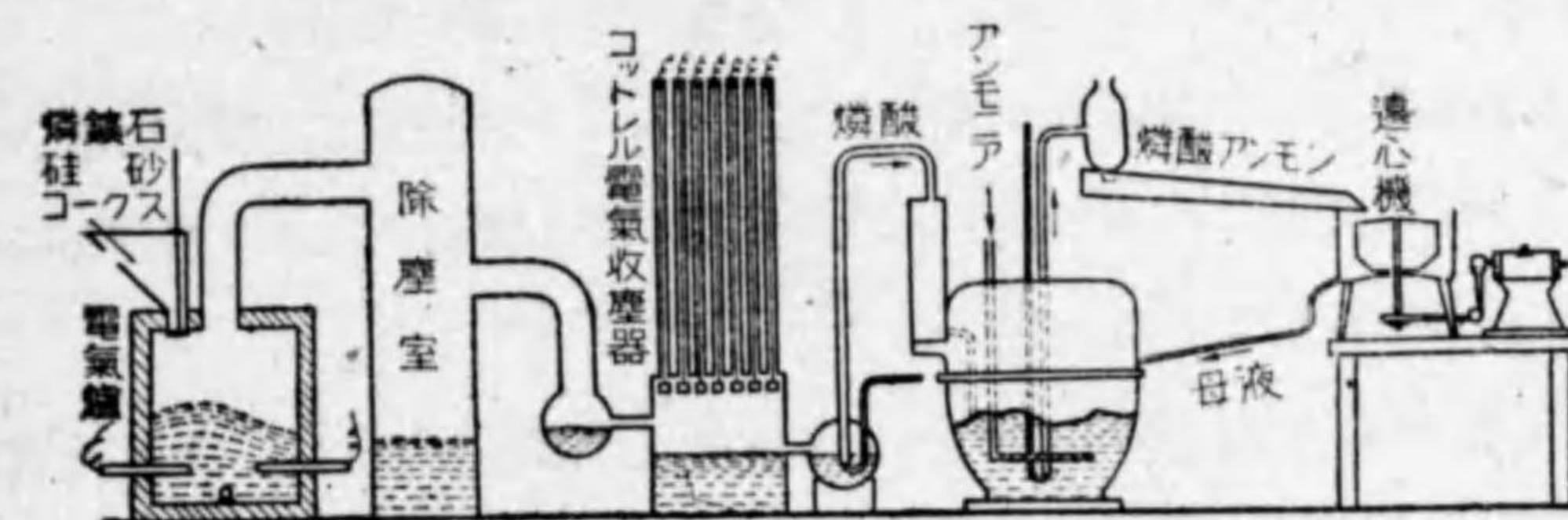
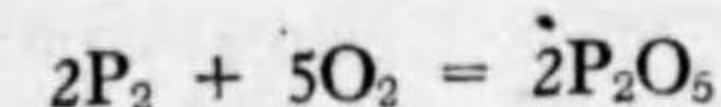
(1) **湿式法** 磷酸に稀硫酸を充分に加えると石膏が沈澱して磷酸の水溶液が得られるから、石膏を濾別してその濾液を蒸發濃縮すれば濃磷酸が得られる。



(2) **乾式法** 磷酸に珪砂とコークスを混ぜて電氣爐で強熱すると、磷酸の石灰分は珪酸と結合し、磷酸分は炭素で還元されて磷の蒸氣を發生する¹⁾。



この磷の蒸氣に**空氣**を導入すると磷が酸化されて**無水磷酸**となり、同時に空氣又は磷酸に伴われて來た水蒸氣と作用して磷酸の煙霧を生ずるからこれをコットレル電氣收酸器で捕集すれば**濃厚な磷酸**が得られる。



第42圖 磷酸アンモンの製造(乾式)

なお磷の蒸氣に**高温の水蒸氣**を作用させると、磷酸と同時に水素が得られるからこの水素をアンモニア合成に利用し、そのアンモニアを磷酸に吸収させて磷酸アンモンを造ることができる。

1) 磷の蒸氣を水中に導けば黄磷が得られ、黄磷を密閉器中で 250°C 位に熱すると赤磷 (マッチの發火劑) が得られる。



6. **トーマス燐肥** (Thomas meal) トーマス法により含燐鉄鐵から轉爐で石灰を用いて製鋼を行う場合に、鉄鐵中の燐が酸化して石灰と化合し、所謂**トーマス燐滓** (Thomas slag) を生ずる。これを粉碎したものがトーマス燐肥である。このものは燐酸四石灰 $Ca_4P_2O_9 = 4CaO \cdot P_2O_5$ を主成分とし水に不溶であるがクエン酸又はクエン酸アンモン溶液に可溶で、植物に吸収同化される。低品位の燐滓を利用する意味で熔鐵爐に鐵滓と燐滓を加えて含燐鉄鐵を製しこれからトーマス燐肥を副産する方法もある。

第4節 カリ肥料

1. **總説** カリ肥料として普通に用いられるものは硫酸カリ、鹽化カリ、炭酸カリ等のカリ鹽であるが、我が國に於てはカリ鹽の産出が乏しい。獨逸の**スタスフルト** (Stassfurt) では多量の岩鹽と共に鹽化カリ及び硫酸カリを産出し世界的に有名である。その他アルザス (Alsace) のカリ鑛床、スペインのスリア (Suria) カリ鑛床等も著名なもので、又米國カリフォルニア州の乾湖からは岩鹽、芒硝、天然ソーダ、鹽化カリ等を産出する。

2. **スタスフルトの岩鹽カリ鑛床** スタスフルトの岩鹽カリ鑛床は海水の蒸發によつて生成したものと考えられ、大體4層に區別される。最下層から順に記すと次の如くである。

(1) **岩鹽層** 採掘したものから無水石膏 (Anhydrite, $CaSO_4$) を機械的に選別すれば純粹な $NaCl$ が採取できる。

(2) **ポリハリット層** 岩鹽中に Polyhalit $2CaSO_4 \cdot MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 2H_2O$ を含んだものである。

(3) **キーゼリット層** 岩鹽層中に Kieserit $MgSO_4 \cdot H_2O$ の層がある。

(4) **カーナリット層** 主として岩鹽と Carnallit $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ を含

1) 相律的に研究すれば海水から如何なる鹽類が晶出するかが知られる。

み、なお**カイニット** (Kainit, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 及び $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$) も含まれている。カーナリットは一部は粉碎してカリ肥料とし、他は $MgCl_2$ を含む熱湯で KCl を抽出して鹽化カリを製する。カイニットはそのまゝカリ肥料とし、又カリ鹽を製出する。

3. **カリ資源** 世界の主なカリ資源はスタスフルトその他のカリ鑛床であるが、我が國ではカリ鑛床を有せず、カリ資源の開発が要望されている。前記以外のカリ資源として注目すべきものをあげて見ると次のようなものがある。

(1) **苦汁** 苦汁は海水から食鹽を結晶させた後の母液であつて3%前後の鹽化カリを含んでいる。これを人工カーナリットとして分け、この物から鹽化カリを製出する等の方法によつてカリ鹽を回収する。苦汁の利用は食鹽の増産と相俟つて、マグネシウム、カリ鹽、臭素等の製出に重要な意義を有するものと考えられる。我が國では海水の合理的な利用を大いに發達させる必要がある。

(2) **海藻灰** 海藻を焼いた灰を水で抽出し、液を蒸發濃縮すると硫酸カリが結晶として得られ、その母液を煮詰めると食鹽が分離し次に冷却すると鹽化カリの結晶が得られる。最後の母液からはヨード¹⁾を製する。

(3) **セメント塵** セメント焼成窯から出る塵埃を電氣收塵器で收塵して工場の埃を防ぎ、回収された塵 (5%前後の K_2O を含む) を肥料向にする。

(4) **明礬石** これは $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$ を主成分とするからこれから硫酸カリを製し更に硫酸アルミニウムを製するか又はアルミナを得てアルミニウムを製する。その他霞石 $3Na_2O \cdot K_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$ からカリ鹽及びアルミニウムを製し、**カリ長石** $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ 、**カリ石英粗面岩**等の鑛物資源からカリ鹽を製する。

1) 海藻からマンニット、アルギン酸等を分離利用した上、更にカリ、ヨード等を製するまゝの風に海藻の合理的完全利用を著者は希望してやまない。

(5) 糖蜜 製糖工場で副生する糖蜜を醸酵させてアルコールを取りその廢液からカリを回収する。これを畑に戻せば畑はカリを失わない。

(6) 木灰 草木の灰は約 10% の炭酸カリを含み、カリ肥料として有効である。昔は木灰等を湯で抽出しこれを蒸發して炭酸カリを造つていた。すべて植物體は多量のカリを含んでいるから、糞、堆肥その他植物質廢物はカリ肥料として尊重すべきである。

第5節 新合成肥料・濃厚肥料・化成肥料

1. 舊肥料の缺點 古くから造られている肥料は肥料要素の含有率が少なく、完全肥料でも3要素の含有率は20%を超えるものは稀である(第4表参照)。

このように肥料中に多量のバラストが入っていることは運賃その他に不経済であり、又バラストが土壤に害を及ぼすことがあるから注意せねばならぬ。

2. 新合成肥料, 濃厚肥料 近來はなるべくバラストを含まない合理的な濃厚肥料¹⁾を合成法によつて得ようとする傾向が盛になつた。かような新合成肥料が歐米で造り出されてから我が國でも漸次これが行われるようになってきたが、それらの多くのものは吸濕性が強く我が國の濕潤な氣候に適應せず、我が國獨特の合理的な肥料の製出が要望されている。

1) 濃厚肥料とは3要素含有量の合計が30%を超えるものをいう。

第4表 舊肥料の3要素含有量

肥料	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	合計
大豆粕	6.2%	1.2%	1.4%	8.8%
天然肥料 乾 糞	6.6	2.3	0.7	9.6
鱈 糞	10.0	4.0	0.6	14.6
骨 粉	4.0	21.0	0.2	25.2
堆肥 厩肥	0.5	0.2	0.5	1.2
人造肥料 硫 安	20.8	—	—	20.8
石灰窒素	19.0	—	—	19.0
過磷酸石灰	—	15.0	—	15.0
完全肥料 a	6.0	6.0	1.0	13.0
完全肥料 b	5.0	10.0	1.0	16.0

新合成肥料の主なものをあげると第5表のようである。

第5表 新合成肥料

名 稱	原 名	化 學 的 組 成	N %	P ₂ O ₅ %	K ₂ O %	合計 %
硝酸カリアンモン	Kali ammon Salpeter	獨 NH ₄ NO ₃ +KCl→NH ₄ Cl+KNO ₃	16	—	28	44
ロイナ硝石	Leuna-salpeter	獨 2NH ₄ NO ₃ ·(NH ₄) ₂ SO ₄ (吸濕性)	26	—	—	26
ジアモンモフォス	Di-ammonphos	獨 (NH ₄) ₂ HPO ₄ (66頁)	18	47	—	65
ロイナフォス	Leunaphos	獨 (NH ₄) ₂ HPO ₄ 40%+ (NH ₄) ₂ SO ₄ 60%	20	20	—	40
アンモフォス	Ammophos	米 (NH ₄) ₂ HPO ₄ と (NH ₄) ₂ SO ₄ との複鹽	20	20	—	40
硫 磷 安	日 本 同 上					
ニトロフォスカ	Nitrophoska	獨 NH ₄ NO ₃ +KCl+ (NH ₄) ₂ HPO ₄ →複分解	18	13	22	53
尿 素	Floranid	獨 NH ₂ ·CO·NH ₂	47	—	—	47
カルレア	Calurea	獨 Ca(NO ₃) ₂ ·4CO(NH ₂) ₂	34	—	—	34

3. 化成肥料 我が國では過磷酸石灰の製造工程中に硫安、硫酸カリ、鹽化カリ等を添加して一種の新合成肥料を造りこれを化成肥料と稱している。即ち磷礦石に硫安、石灰窒素、硫酸カリ等を加え硫酸又は磷酸と反應させ、或はこうして得たものに更にアンモニアガスを吸収させるなど適當な加工を施して製出している。

普通の化成肥料は3要素の合計量が大概 20% 程度であつて、まだ眞の濃厚肥料とは稱し難いが、近年次第に多く行われるようになった。

1) 硝酸アンモンは製造が容易で、窒素 35% を有し、而も硝酸態アンモニア態の兩窒素を有して優秀な肥料であるが、吸濕性と爆發性のために實用され難い。この缺點を除くために他の鹽と複分解を行わしめたり、複鹽をなしたり、或は炭酸石灰の微粉で結晶の表面を覆うなどする。

第7章 ソーダ工業

第1節 炭酸ソーダ

1. **ソーダ工業の發達** 昔はアルカリとしては木の灰などから製した炭酸カリまたは天然ソーダを用いたものであるが、18世紀末に至つて石鹼の製造その他に多量のアルカリが用いられるようになってアルカリの不足を來たした。そこで1791年佛國の科學學士院 (Académie des Sciences) が食鹽からソーダを造る方法を懸賞募集し、ルブラン (Nicolas Leblanc) の應募が最優秀と認められた。これが有名なルブラン法である。ルブランはパリの郊外サンドニー (Saint Denis) に工場を建てたが不幸にして革命軍に工場を掠奪され、何等の賠償をも得ず全く富を失つて悲歎のあまり自殺した。ルブラン法は發明國たるフランスでは國情のため發達しなかつたが、海を渡つて英國に於て大いに榮えた。ルブラン法は工業的に完備された方法であつて、殆んど100年間もそのまゝ行われて來たのである。

然るに1865年ベルギーのソルベ (Ernest Solvay) はアンモニアソーダ法の工業的技術に成功し、この方法がルブラン法よりも經濟的であるので次第にルブラン法を驅逐することゝなつた。ソルベは彼の工場を擴張し、又英國アルカリ工業界の霸王モンド (Ludwig Mond) と手を結び、ソルベシンヂケートを組織してソーダ工業界に君臨した。ソルベ法はルブラン法のように多くの燃料を要せず極めて進歩した方法であつて、今は全くルブラン法を驅逐してしまつた。

その後電解ソーダの出現を見るに至つたが、これは電力費と過剰鹽素のために制限を受けるので現在は苛性ソーダの一部を供給するのみであつてソルベ法を壓迫する¹⁾ようなことはない。

1) ソルベ法は炭酸ソーダの全部と苛性ソーダの70%を供給し、ソーダ全體即ち Na_2CO_3 65% + NaOH 35% に對して90%を供給している。

2. **我が國のソーダ工業** 我が國は一塊の岩鹽をも産出せず、ソーダの原料に對しては極めて不利な立場にある。然しながら旭硝子株式會社、及び日本曹達工業株式會社 (現在の徳山曹達株式會社) の多年の努力の結果、食鹽の利用率及びその他の技術の向上により、我が國のソーダ工業の基礎は漸く確立したのである。今後はソーダの原料たる工業用食鹽の問題を根本的に解決して安價な原料を充分な量に於て確保するように努めなければならない。

3. **炭酸ソーダの用途** 炭酸ソーダはガラスの製造原料として最も多量に用いられる。また炭酸ソーダは苛性ソーダの原料として用いられるものが頗る多い。従つて炭酸ソーダは硫酸と相俟つて化學工業を支える兩柱をなしまたは化學工業の兩親となつていと考へられるものである。

4. **天然ソーダ** 炭酸ソーダは天然にも産出される。天然ソーダはトロナ (Trona) と稱せられ大體 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の組成を有し、芒硝 (Na_2SO_4) が微生物の作用で還元されて硫化ソーダとなり、これが炭酸の作用をうけて炭酸鹽に變化したものと考へられている。最も有名な産地はエジプトのマガヂソーダ湖 (Magadi soda lake) であつてソーダが採掘されている。その他カリフォルニアのオーウェンス湖 (Owens lake) 等が有名で、また北滿蒙古地方にも天然ソーダを産するが大して有望なものではない。天然ソーダは運搬、精製等に經費を要しソーダ工業としては重要な位置を占めていない。

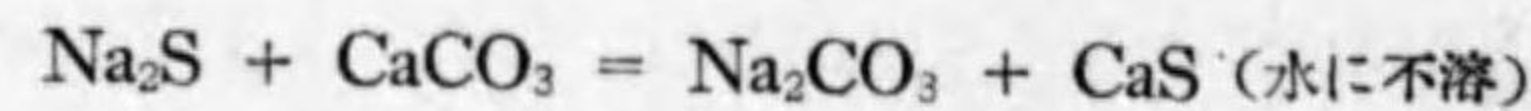
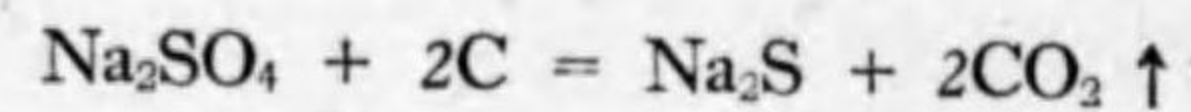
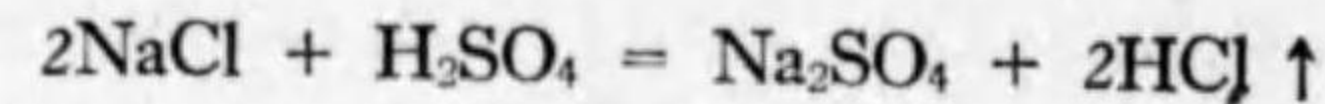
5. **食鹽** ソーダの原料は食鹽であつてその資源には次のようなものがある。

- (1) **岩鹽** 獨逸のスタスフルト (68頁)、スペイン、アフリカ、中國、ロシア、メキシコ、北米各地に産し、ソーダの重要原料となつてゐる。
- (2) **天然鹽水** (Natural brine) 北米各地には濃食鹽水の湖水がある。
- (3) **海鹽** 海水の天日蒸發によつて得られる濃食鹽水を更に煮詰めて食鹽を造る我が國の鹽田法もあるが不經濟のため衰微した。海水の天日蒸發に

よつて直接に食鹽の結晶を造る天日製鹽法は極めて重要であつて、地中海、紅海等の沿岸、關東州、滿洲、青島、臺灣等で行われている。我が國では地中海、紅海等の沿岸に産する遠海鹽を多量に輸入していたが、最近は關東州、青島、滿洲、臺灣等の近海鹽に頼ることが多かつた。

終戦後我が國では電力によつて海水を濃縮する電氣製鹽法が行われてきたがまだ經濟的ではない。海水から經濟的に食鹽を製し、同時にカリ鹽、マグネシウム鹽、臭素等を有利に回収して安價な工業用鹽を得ることは重要な問題と思われる。

6. ルブラン法による炭酸ソーダの製造 食鹽を硫酸で分解して芒硝を造り(85頁)、これに石炭と石灰石を加えて強熱し、生成した炭酸ソーダを水で抽出し、これを蒸發して炭酸ソーダを造る。



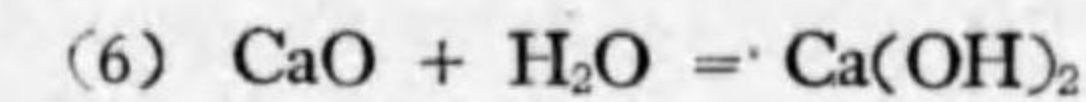
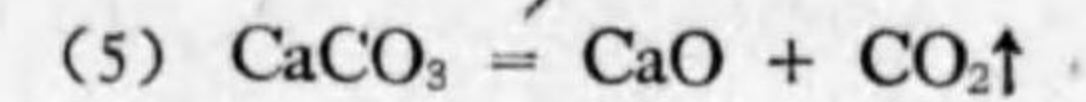
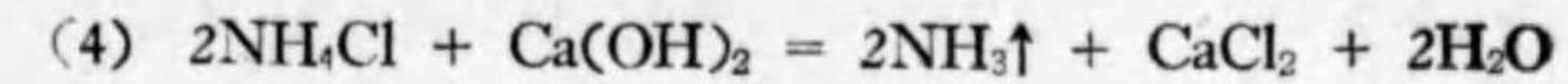
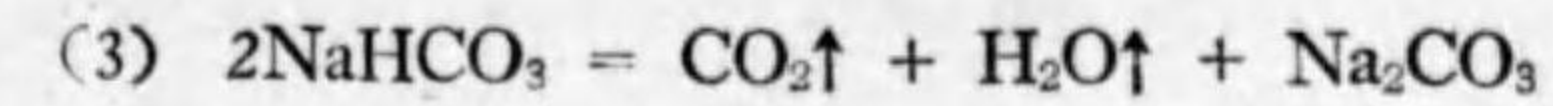
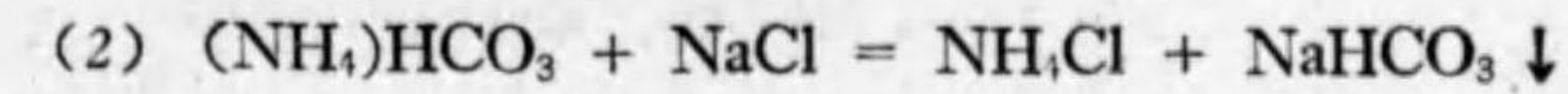
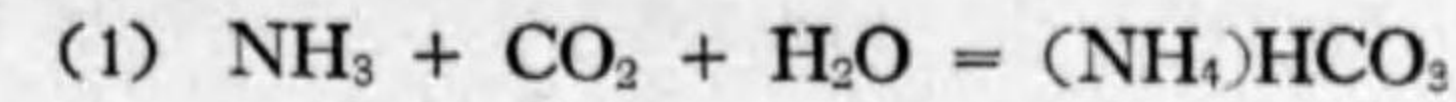
ルブラン法は燃料を多く要して不經濟であるから今は全く行われなくなつた。但し鹽化カリ又は硫酸カリから炭酸カリを造るには行われる。

7. アンモニアソーダ法 (Ammonia-soda process) これはソルベー法とも稱せられ、操作は複雑であるが經濟的であるから現今専らこの方法が行われている。この方法は重炭酸ソーダの溶解度が比較的小さいという事實を巧みに利用したものである。

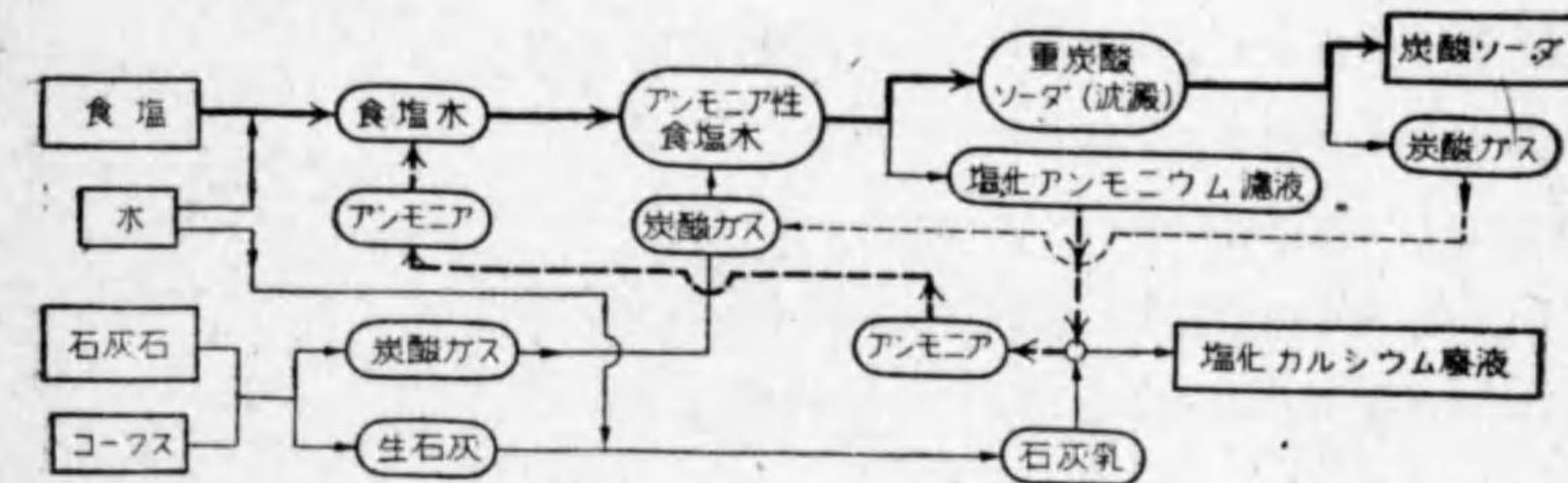
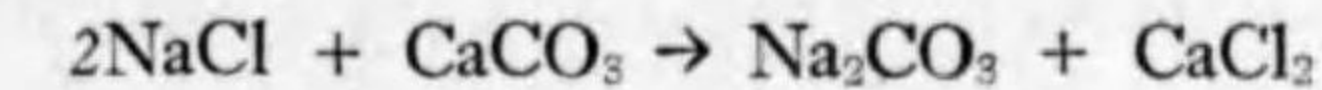
要領 (1) 食鹽水にアンモニアガスを飽和させ、(2) これに炭酸ガスを通ずると重炭酸ソーダが沈澱する。(3) これを濾過して母液を去り、爐に入れて焼くと炭酸ソーダになる。(4) 鹽化アンモンを含む母液に石灰乳を加えて蒸溜するとアンモニアが回収され、(5) これに必要な石灰乳は石灰石を焼いて水を加えて造り、(6) この際生ずる炭酸ガスは重炭酸ソーダから生ずる

1) 30°C の水に対する溶解度は NaHCO_3 11, NaCl 36, NH_4Cl 41 である。

ものと合してアンモニア性食鹽水に通ずる。



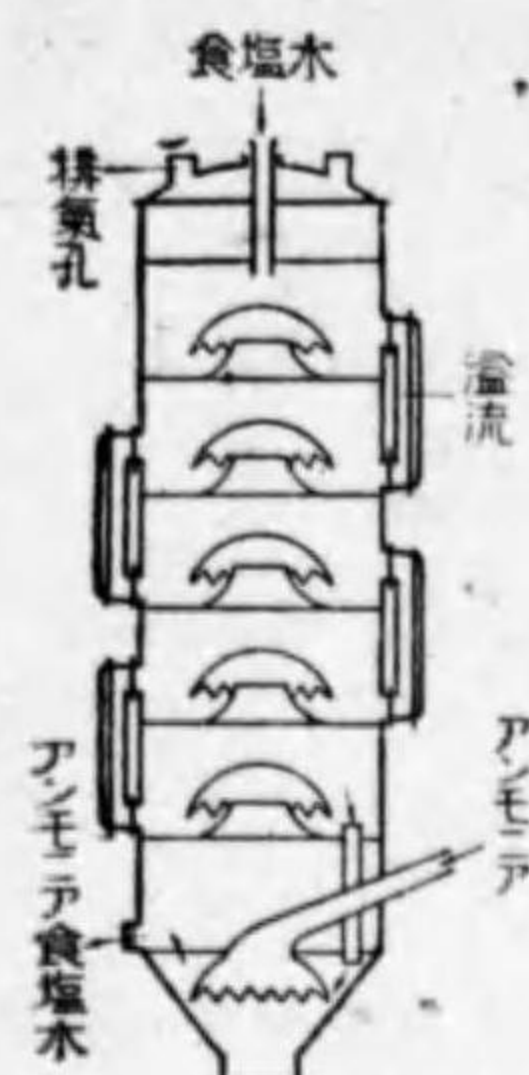
結局主要原料は食鹽と石灰石で、産物は炭酸ソーダと鹽化カルシウム廢液である。



第43圖 アンモニアソーダ法の物質系統圖

(1) 食鹽水にアンモニアの飽和 食鹽水にアンモニアを吸収させるには精溜塔に似た構造の塔を用いる。仕切り棚板の孔に笠をかぶせたものを幾段も積んで塔を造り、上部から食鹽水を溢流によつて流下し、下部からアンモニアを吹き込んで、笠の周圍からガスが液を潜つて昇る間に充分にアンモニアを飽和させてアンモニア性食鹽水を得る(第44圖参照)。なおアンモニアをよく吸収させるにはなるべく温度を昇さぬ工夫が必要である。

1) ソーダ灰 1t に対して食鹽 1.7t, 石灰石 1.2t, コークス 0.1t, 他に水, 水蒸氣等を要する。



第44圖 アンモニア吸収器

食塩水にアンモニアを吸収させると炭酸石灰、炭酸マグネシウム等の不純物が沈澱するからこれを沈澱槽で分離して清澄液を炭酸飽和塔に送る。

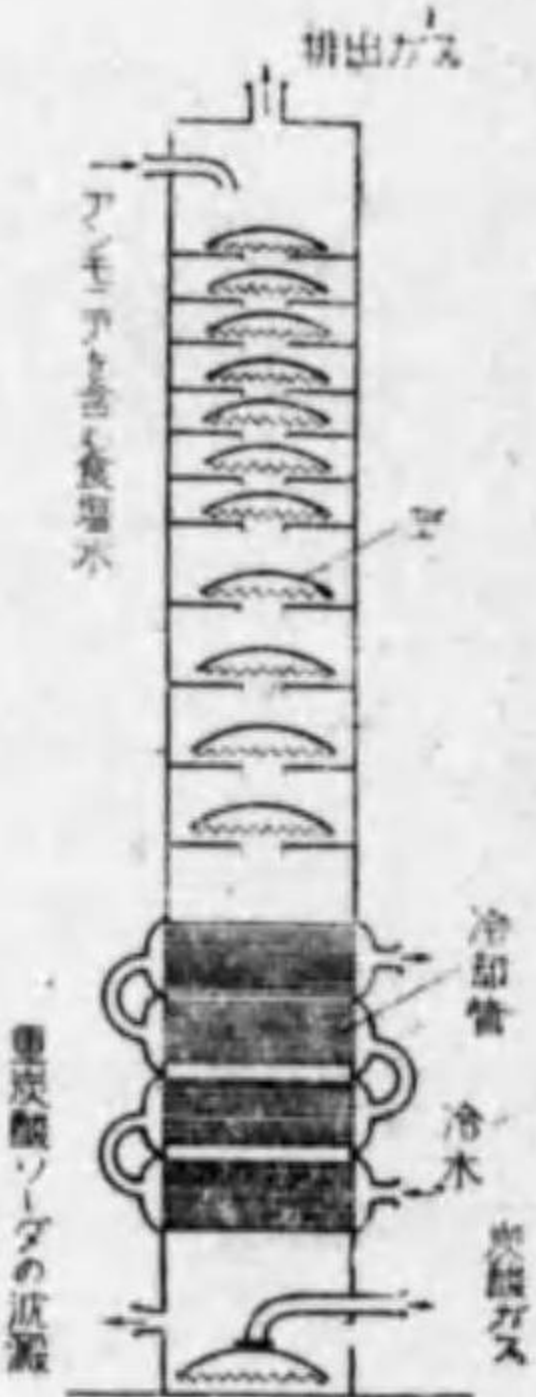
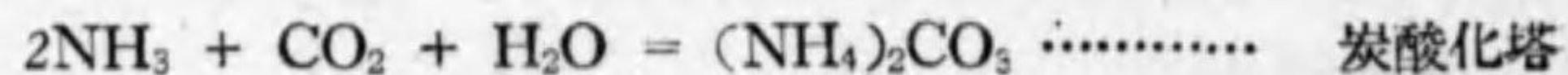
(2) 炭酸の飽和 アンモニア性食塩水に炭酸ガスを飽和させるには数個の直立圓筒形の密閉タンクを管で連絡してタンク中の液に順次ガスを吹き込むようにしたホニヒマンの装置(Honigmann's apparatus)を用いるか、又はソルベータと稱する高い塔を用いる。

ソルベータ(Solvay tower)は高さ約21m、直径約1.8mの塔であつて、内部に多くの段と笠とを備えて

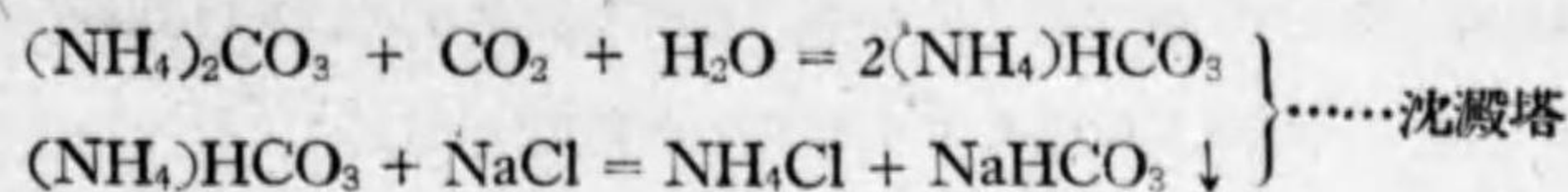
いる。塔の上部からアンモニア性食塩水を流下し、下部から炭酸ガスを吹き込むと、液に浸つている笠の周囲から上昇ガスが液を漕ぎ出るときによく液と接觸して液に吸収されるのである。

アンモニア性食塩水に炭酸ガスを通ずると反応熱のために温度が上がるから塔の下方で冷却を行つて30°C以上にならぬようにする。温度が高いと重炭酸ソーダの溶解度を増し、逆反応を起すから収量が著しく減少する。

炭酸の飽和は普通2塔に分けて行う。即ち先ず第1塔(炭酸化塔 Carbonating tower)で液中に炭酸アンモン(NH₄)₂CO₃が生ずる程度まで炭酸ガスを通じ(このときは沈澱を生じない)、次に第2塔(沈澱塔 Precipitating tower)に送つて更に炭酸ガスを通じ、重炭酸アンモンを生ずると同時に重炭酸ソーダの沈澱を造らせる。



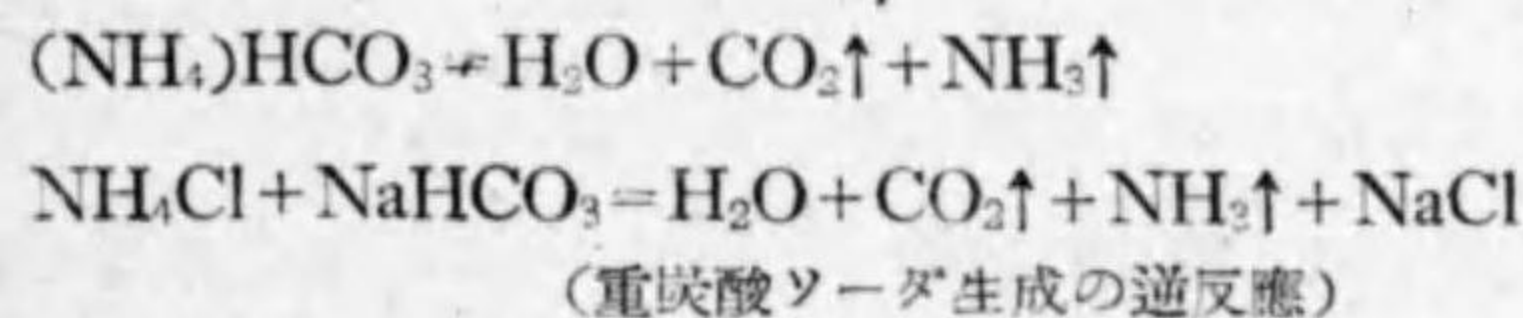
第45圖 ソルベータ



(3) 重炭酸ソーダの濾過及び煨焼 濾過を行うには大量生産に適應する連続式回轉濾過器(24頁)を用いる。又近來は連続運轉の遠心分離機も用いられるようになった。

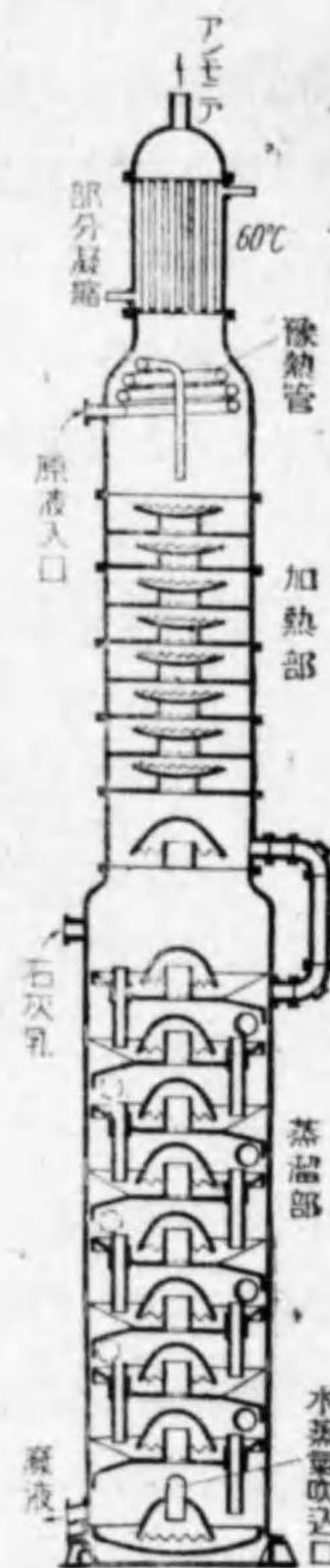
分離した重炭酸ソーダは煨焼爐(回轉圓筒式、又は攪拌機付の圓筒)に送つて加熱分解させて炭酸ソーダ即ちソーダ灰(Soda ash)となし、こゝで發生する炭酸ガスは石灰爐の炭酸ガスと合併して炭酸飽和塔に送る。

(4) アンモニアの回收 重炭酸ソーダの沈澱を分離した母液は主としてNH₄Clを含み、その他NaHCO₃、(NH₄)HCO₃、NaCl等を含んでいる。この母液からアンモニアを回收するために液をアンモニア蒸溜器に送り、塔の下方から水蒸氣を送入して先ず塔の上半の加熱部の部分で重炭酸アンモン等を分解させ、



更に塔の途中で石灰乳を添加して下半の蒸溜器の部分でNH₄Clを分解させる。塔頂から出るアンモニアガスは炭酸ガスと水蒸氣を含んでいる。このガスを充分冷却した後にアンモニア吸収器に送る。こうしてアンモニアは絶えず循環するのであつて、操作の不注意がなければアンモニアの損失は僅微に過ぎない筈である。

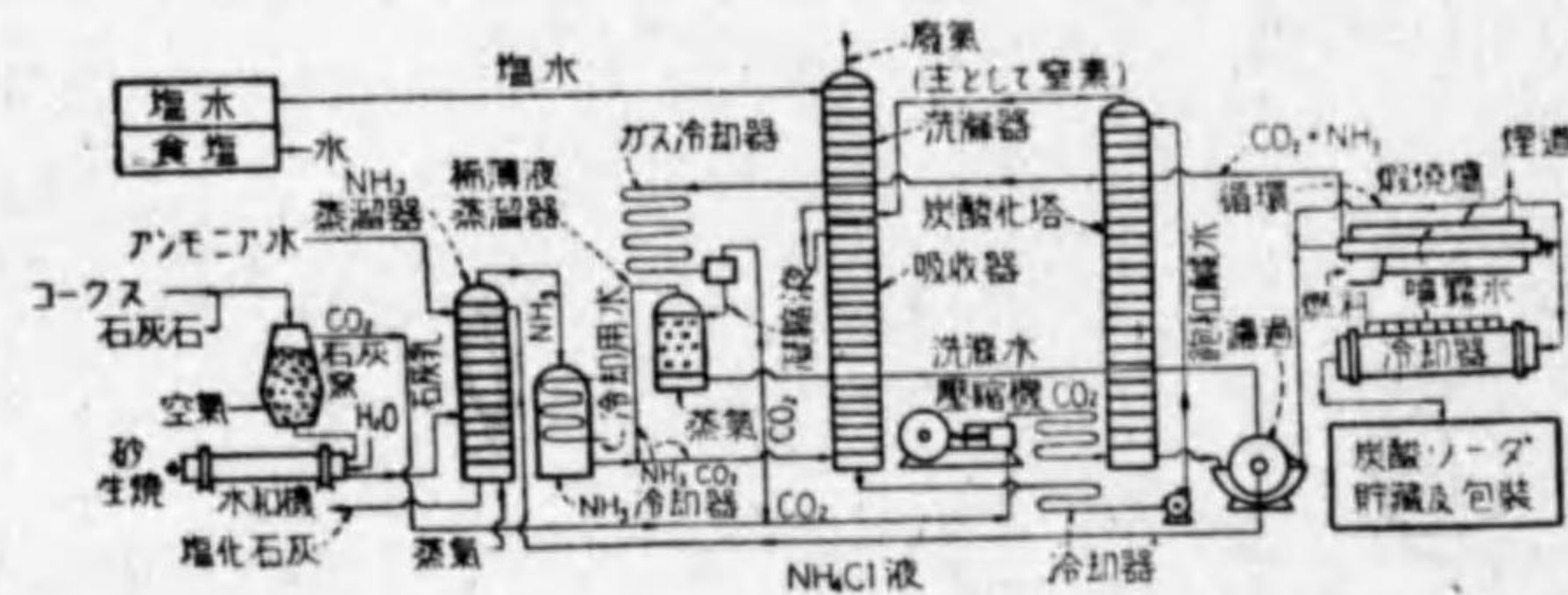
塔の下部から出る鹽化カルシウム液は少量の食鹽を含む。この廢液は未だ



第46圖 アンモニア蒸溜器

有利に利用する途が無く、一部はこれを蒸發して鹽化カルシウムを製したり、或は食鹽を回収したりする程度の利用である。

(5) アンモニアソーダ法の特性 アンモニアソーダ法は重炭酸ソーダの溶解度の小さいことを應用するのが特長である。しかし重炭酸ソーダは相當の溶解度を持ち、且つ重炭酸ソーダ生成の逆反應も起るから食鹽が重炭酸ソーダの沈澱に變化するのはその全部では無い。工場の実際作業に於て食鹽が利用される率は大約 65%¹⁾ 程度であつて、原料食鹽の約 35% は鹽化カルシウム廢液と共に徒らに捨て去られるのである。従つて食鹽の原料代が生産費の重要部分を占めるようになる。なお多量の固體、液體、氣體の材料を巧みに運搬することも技術上重要な事柄である。



第 47 圖 アンモニアソーダ法の工程圖

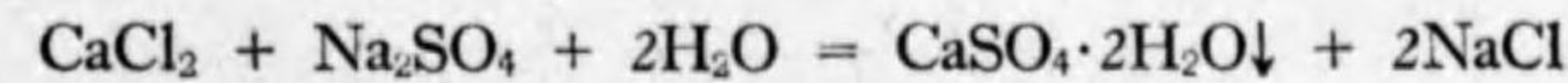
アンモニアソーダ工場ではアンモニア吸収器、炭酸飽和器、アンモニア蒸溜器、石灰窯等各種の装置が互に密接に連絡して、その一部に故障が起つても全作業に支障を及ぼすものである。故に沈澱塔の如き閉塞し易い装置は數個設備して交互に用いるようにする。

食鹽利用率向上の工夫 アンモニアソーダ工場で食鹽の利用率を高めるために次のような考案があつて一部は實施されている。

(1) 廢液を蒸發濃縮して食鹽を析出させこれを分離回収する。

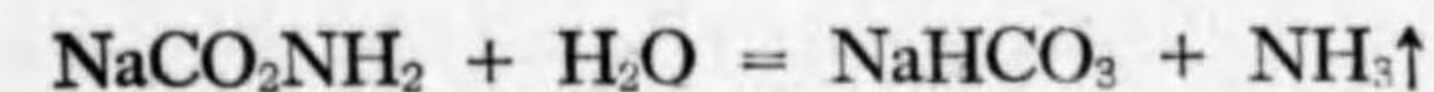
1) 食鹽の利用率は工場技術により最高 75% 位に達し得るがそれ以上は理論的にも不可能に近い。壓力下で操作しても効果は少い。(内田章五氏研究)

(2) 廢液に人絹、スフ工場の廢液芒硝を作用させて石膏を副生し、鹽化カルシウムを食鹽に變え未變化の食鹽と共に溶液として回収再利用する。



(3) アンモニアを回収しないで、アンモニア合成工場と連絡してアンモニアを硫酸にする代りに鹽化アンモンとなして肥料用に供する。重炭酸ソーダの沈澱を分離した母液に食鹽を飽和させ 2°C に冷却すると鹽化アンモンの大部分が晶出するからこれを分離し、その母液を原料液として再びアンモニア吸収、炭酸飽和等を行う(新シュライブ法, Schreib process)。この方法は食鹽の損失が殆んどない。

(4) 原龍三郎氏法 食鹽を液體アンモニアに溶かして 20 氣壓で炭酸ガスを作用させると、カーバミン酸ソーダが沈澱するからこれを分離して過熱蒸氣を作用させると重炭酸ソーダが得られる。



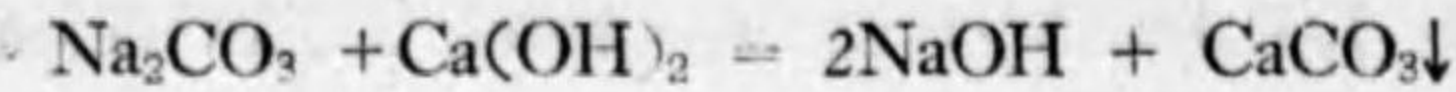
カーバミン酸ソーダを分離した液體アンモニア母液からアンモニアを氣化させると固體の鹽化アンモンが得られる。この方法は食鹽の利用率が 99% にも達する。

第2節 苛性ソーダ

1. 總説 苛性ソーダは人絹及びスフの製造に極めて多量に使用され、また石鹼の製造、染料の製造その他化學工業藥品として各種の方面に用いられている。苛性ソーダの製造法には、(1) 炭酸ソーダの苛性化 (Causticisation) によるものと、(2) 食鹽水の電解による電解ソーダ (Electrolytic soda) との2種あつて共に行われている。

2. 炭酸ソーダの苛性化 炭酸ソーダの水溶液を熱して消石灰を加えると炭酸石灰の沈澱を生じて苛性ソーダの水溶液ができる。この液を濾過して煮

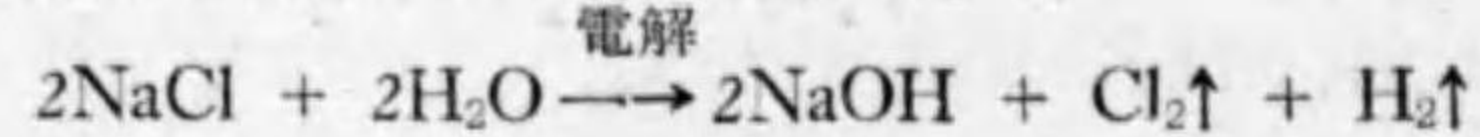
詰めると苛性ソーダが得られる。



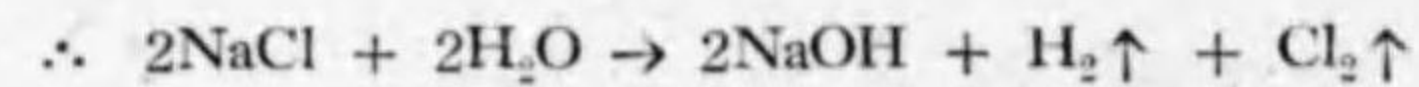
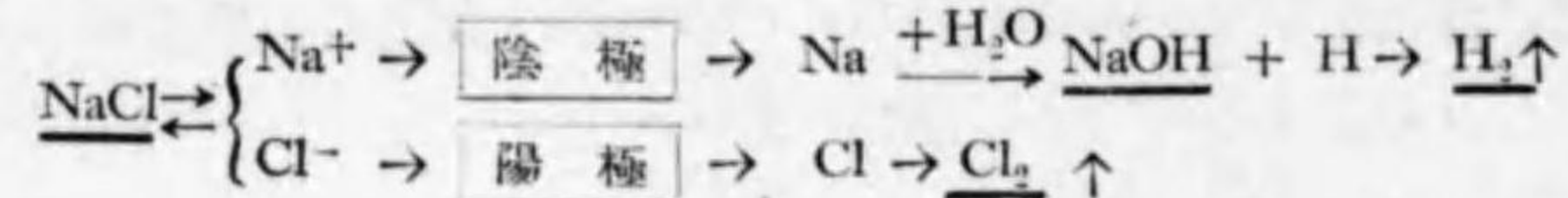
アンモニアソーダ工場ではソーダ灰の代りに粗製の重曹を原料とし、この10%位の水溶液を煮沸して炭酸ガスを追い出した後石灰乳を加えて苛性化を行う。沈澱した泥状の炭酸石灰は焼いて生石灰に變じ反復して使用するが、又は泥状物のまゝセメントの原料などにする。

3. 電解ソーダ

要領 食鹽水に直流の電流を通すと陽極に鹽素を發生し、陰極に水素を發生して苛性ソーダの水溶液が得られる。この水溶液を蒸發して苛性ソーダを造る。副生する水素は硬化油等の製造に用い、鹽素は多く晒粉となし、また水素と鹽素とを化合させて合成鹽酸を造る。



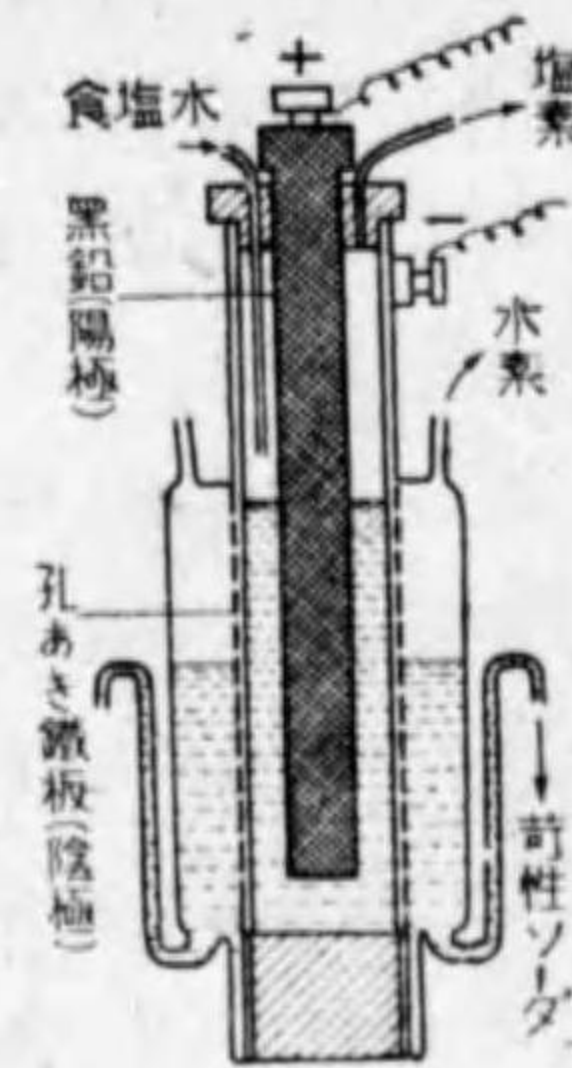
理論 食鹽水に直流電氣の兩極を置くに液中のナトリウムイオンは陰極に、鹽素イオンは陽極に引きつけられ、極に於てイオンの持つ電氣を極の電氣で中和して電流が流れる。電氣を失つたイオンは夫々の原子となり、鹽素は分子となつて遊離するが、ナトリウムは直ちに水と作用して水素を發生して苛性ソーダとなる。



ファラデーの法則 (Faraday's law) に従えば、96,494 クロウン (coulomb=ampère second) の電氣量で NaOH=40g, Cl=35.5g, H=1g を得る筈である。然し實際の場合には、副反應等のために理論通りにはならない。抵抗を少なくするためには、兩極を接近させ、食鹽濃度を高め、液を熱するのがよい。電圧は低い方が有利であるが分解電壓以上にする必要があるから普通は 3~4V を用いる。實際の電解ソーダ製造に於ては電流効率約 90%、エネルギー効率約 60% で 1 キロワット時の電力で NaOH 約 350g を得る程度である。(NaOH 1t に付 3,000kWh)

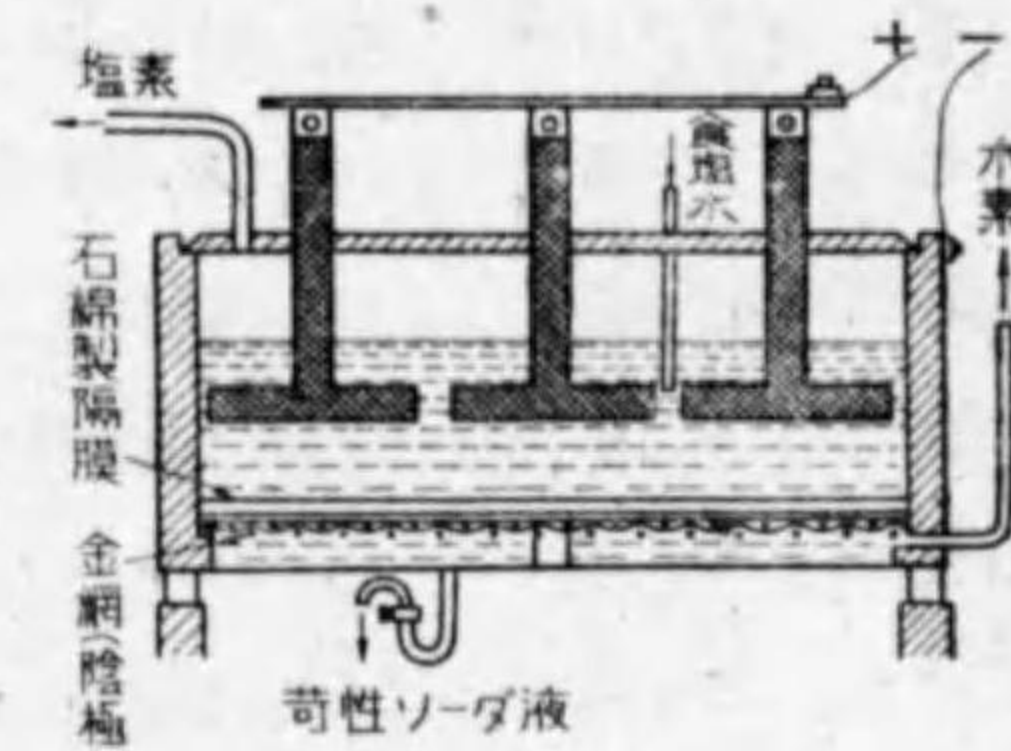
食鹽水の電解を行う場合に、生成した鹽素と苛性ソーダが互に混合するに次亜鹽素酸ソーダ NaOCl、鹽素酸ソーダ NaClO₂ 等を生ずるから隔膜 (Diaphragm) 等を用いて兩者が混合しないように工夫する。工業的の電解法として主要なものは、(1) 垂直隔膜法、(2) 水平隔膜法、(3) 水銀法の 3 種である。

(1) **垂直隔膜法** セメント、石綿等で製した多孔性の隔膜を垂直に設けて陰極室と陽極室を仕切り、黒鉛を陽極とし、隔膜の外側に接した孔あき鐵板を陰極とする。食鹽水を陽極室に送入しながら電流を通ずると、液は陽極室から隔膜を透過して陰極室に出る間に電解を受けて苛性ソーダの液となる。近年は陰極室に液を溜めないで空室 (水素の氣室) にしておくのが多い。



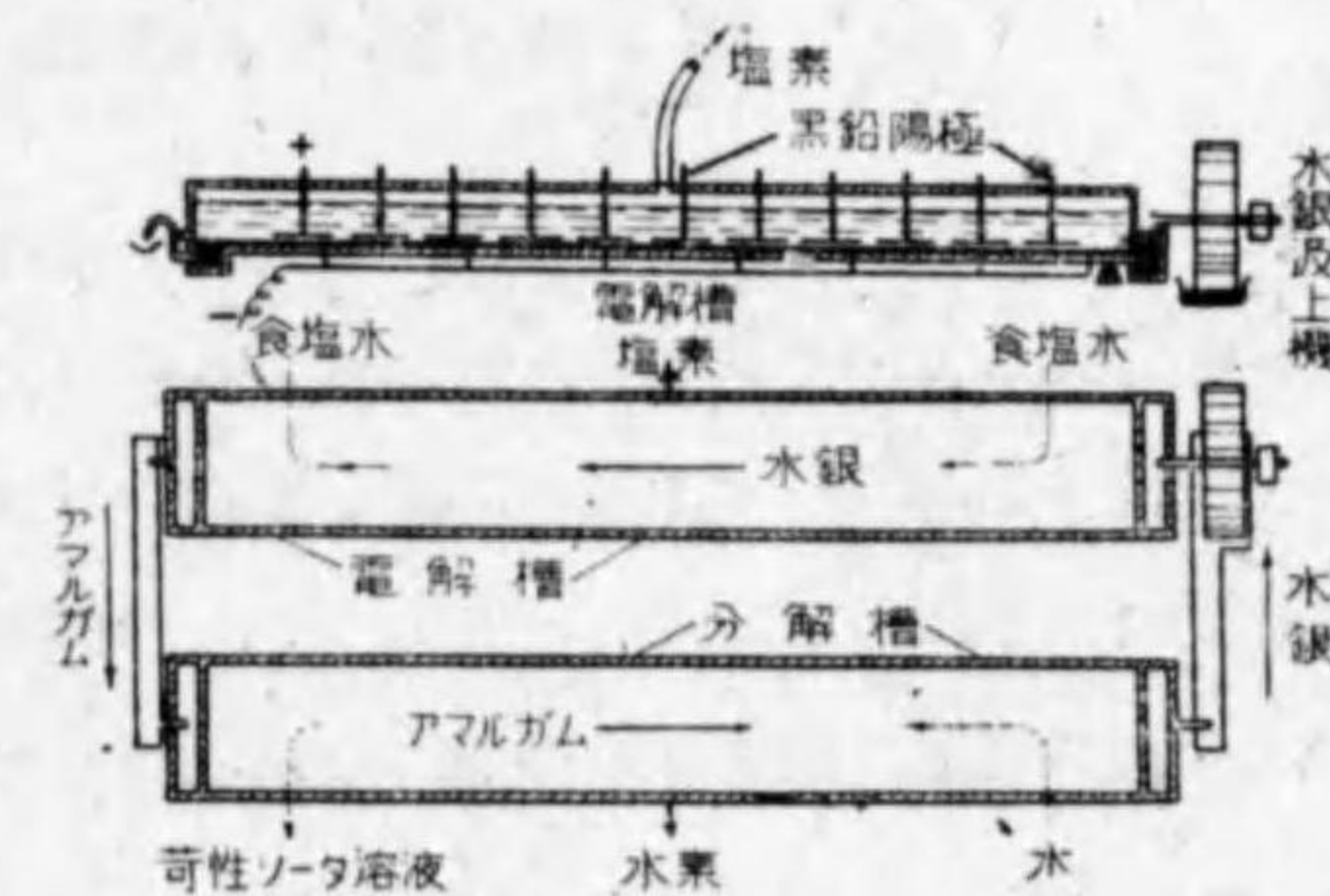
第48圖 垂直隔膜法

(2) **水平隔膜法** 水平に張つた鐵の金網 (陰極) の上に石綿布を敷きその上に石綿、硫酸バリウム、アルミナ等の混合物を置いて隔膜とする。食鹽水が電解を受けて苛性ソーダの液になると比重が重くなるから自然に下方に下り食鹽水と分離するのに都合がよい。



第49圖 水平隔膜法

(3) **水銀法** タンクの底部に水銀を入れ、これを陰極として食鹽水を電解すると陰極でナトリウムが生成すると同時に水銀に溶けてアマルガムとなる。このナトリウムアマルガムを別のタンクに移し、電流の助けを借りつゝ水に作用させてアマルガムを分解し、水素と苛性ソーダを得て水銀を元のタンクに戻すのであ



第50圖 水銀法 (立面及び平面)

る。電解槽と分解槽とは同じ形の細長いタンクであつて、底部が幾らか傾斜しているために水銀は電解槽の上端から下端に流れ、アマルガムとなつて分解槽の上端に入り、これが下端に達する間に分解されて水銀となり、汲上機で汲み上げられて再び電解槽の上端に入るのである。食鹽水は水銀と同じ方向に流れ、電解槽を出た濃度の低い食鹽水に再び食鹽を飽和して電解槽の上端に供給する。分解槽では清水とアマルガムを互に反對の方向（向流）に流してなるべく濃度の高い苛性ソーダ溶液を得るようにする。

水銀法は水銀に多額の固定資本を要する代りに、食鹽を含まぬ純粋な苛性ソーダが得られ、又濃苛性ソーダ液が得られるから蒸發費が少なくてすむという利點がある。

4. 苛性ソーダの煮詰 炭酸ソーダの苛性化又は電解法によつて得られる苛性ソーダはいずれも稀薄溶液であるから先ず多重效用罐（2~3重效用罐）で經濟的に蒸發濃縮¹⁾し、次で鑄鐵製の仕上鍋に入れ直火で加熱して水分を追い出すと熔融狀で苛性ソーダが得られる。これを汲み出しドラム罐に注入して固化させる。

人絹、スフ等の製造には普通濃度 17.5% の苛性ソーダ溶液が用いられるのであるから、運搬等の不便がなければ苛性ソーダの煮詰は不要である。

第3節 鹽素・晒粉・鹽酸

1. 總説 鹽素、晒粉及び鹽酸は食鹽を利用するソーダ工業の副生物と見做されるものであつて、これらを多量に且つ有利に利用することはソーダ工業特に電解ソーダ工業の發展を促がす所以である。然るに現在比較的多量の需要があるのは晒粉だけであつて、その他は大量には消費されない。よつて今後は鹽素、鹽酸等の合理的な利用法を研究する必要がある。

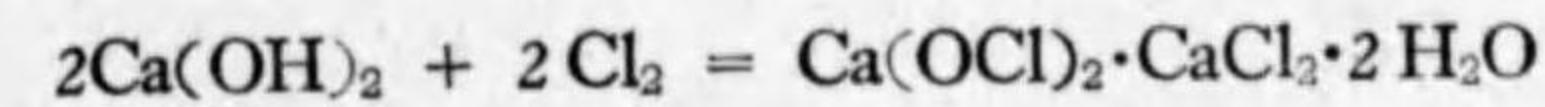
1) 濃縮の途中で未變化の NaCl , Na_2CO_3 , その他の鹽類が析出するからこれを濾過してその濾液を更に蒸發濃縮する。

2. 鹽素 鹽素はルブランソーダ法の行われていた頃は副生する鹽酸を二酸化マンガンを又は空氣で酸化して製出されたが現在は電解ソーダ製造の副生物として得られている。

鹽素は晒粉の製造に多量に用いられ、また飲料水、下水等の殺菌、その他染料等の製造にも用いられる。なお近年は製紙工場等で晒粉の代りに鹽素を使用する處もある。完全に乾いた鹽素は金屬と作用し難いから、これを壓縮液化し、液體鹽素¹⁾となして鋼製のポンプ等に詰めて販賣する。

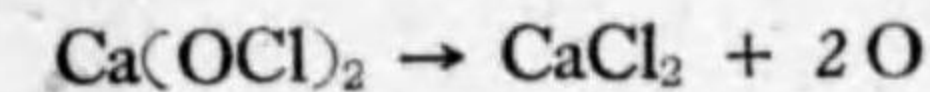
3. 晒粉

晒粉の成分 晒粉は消石灰に鹽素を吸収させたものであつて、その主成分は越智主一郎氏、次で浦野三郎氏の研究によつて次亞鹽素酸石灰と鹽化カルシウムとの複鹽 $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であることが確定された。

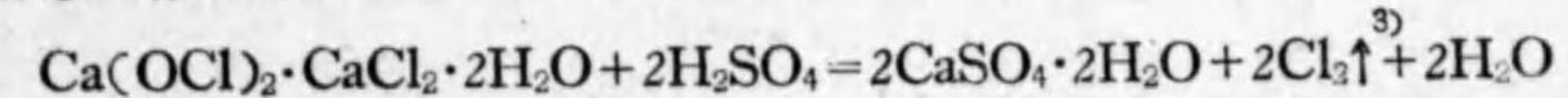


晒粉の製造 晒粉を製造するには石、煉瓦又は鉛板で造つた室（内部にアスファルトなどを塗る）に消石灰を撒布してこれに鹽素を通ずるか、或は傾斜した細長い横置圓筒を回轉しながら下端から鹽素を通じ、上端から消石灰を送入して下端から晒粉を連続的に排出させる方法などを行う。

晒粉の性質 晒粉はその含有する次亞鹽素酸石灰の酸化力のために漂白性殺菌性等の性質をあらわすものである。



又晒粉に酸を加えると容易に鹽素を遊離して一層強烈な酸化力を現わす。



- 1) 液體鹽素の沸點は -34.7°C 、鹽素ガスを8氣壓位に壓縮して水で冷却するか、又は3氣壓位に壓縮して冷凍機で -10°C 位に冷却すると容易に液化する。
- 2) 回轉式では反應が迅速で、温度が昇り過ぎる心配があるから鹽素を空氣で10%位に薄めて用いる。 45°C 以上の温度に昇ると晒粉が分解するから必要に応じて冷却も行う。
- 3) CaCl_2 の鹽化物鹽素も酸化されて遊離するから結局晒粉の中の全鹽素が遊離することになる。

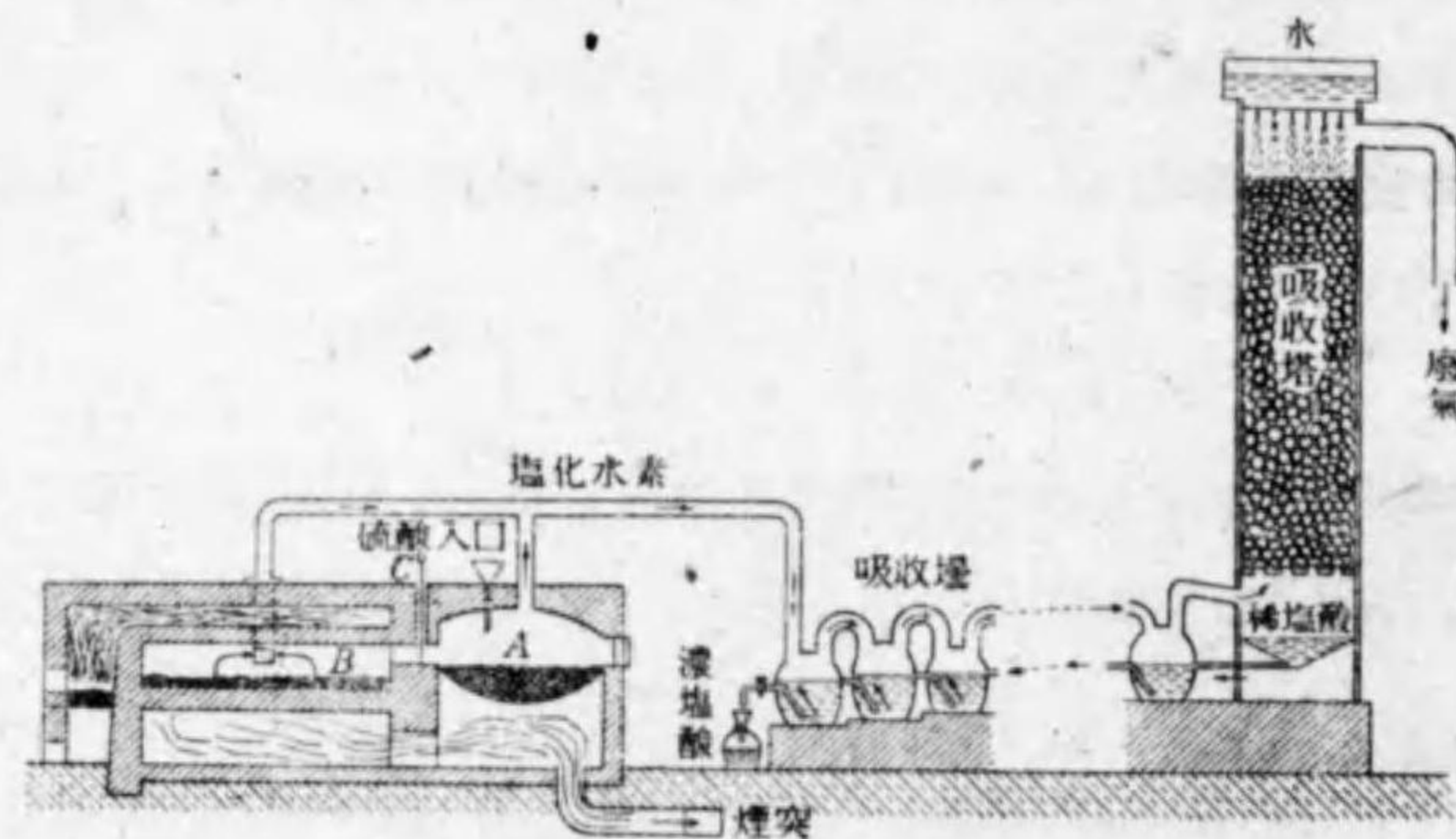
晒粉の用途 晒粉はパルプの漂白に多量の需要があり、また綿布の漂白、水の殺菌等に用いられる。

晒粉の有効鹽素 晒粉の酸化力を鹽素量に換算して晒粉に対する%で示したものを晒粉の有効鹽素¹⁾という。Ca(OCl)₂・CaCl₂・2H₂O の酸化力は Ca(OCl)₂ の酸化力に等しく、酸素2原子即ち鹽素4原子に相當し、理論上の有効鹽素量は Ca(OCl)₂・CaCl₂・2H₂O の場合 48.7% で、Ca(OCl)₂ の場合 99.4% である。普通の晒粉は有効鹽素 35% 前後ならば良品と見てよい。貯蔵が悪いと有効鹽素 20% 以下にもなる。これは空氣中の濕つた炭酸ガスのために次第に晒粉が分解するためである。

4. 高度晒粉 濃厚な石灰乳に鹽素を通すると次亜鹽素酸石灰が析出するからこれを分離して真空低温で乾燥すると次亜鹽素酸石灰 Ca(OCl)₂ の白色結晶が得られる。次亜鹽素酸石灰は普通の晒粉よりも遙かに効力が大きく、また空氣中に放置しても効力を失い難い。これを高度晒粉という。

Ca(OCl)₂ の有効鹽素は理論數が 99.4% で、實際の上質高度晒粉は 90% 位の有効鹽素を有している。即ち高度晒粉の効力は普通の晒粉の約3倍で、同重量の液體鹽素と殆んど同じ効力を持ち、而も液體鹽素のように重い容器を要しないから運搬に便利である。

5. 鹽酸 (1) 食鹽から芒硝を造るときに副生物として鹽酸が得られ、

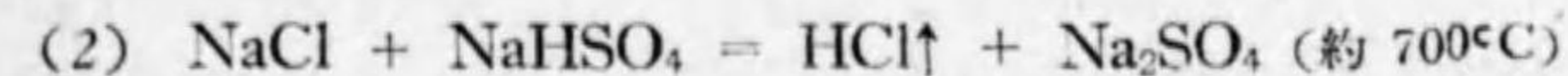
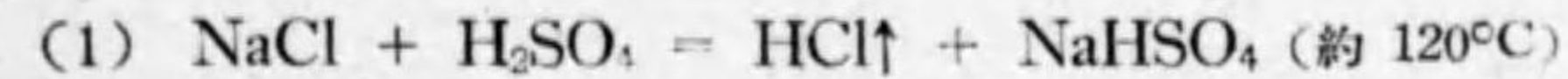


第51圖 芒硝爐 Aの鐵鍋に原料を入れて熱し、次にCの仕切を開いてBのマッフル爐に移して強熱する

- 1) 醋酸酸性のヨードカリ液に一定量の晒粉を加え、遊離するヨードをチオ硫酸ソーダで滴定して有効鹽素を定量する。
- 2) 浦野三期氏は獨自の方法によつて有効鹽素 90% 以上の高度晒粉を製出した。

(2) また電解ソーダ製造の副生鹽素と水素との化合によつて合成鹽酸が得られる。

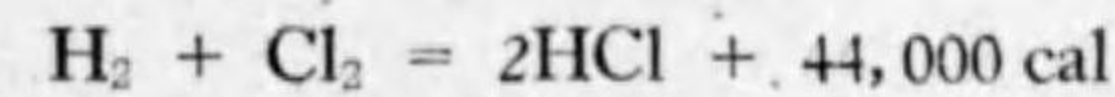
(1) 食鹽から芒硝と鹽酸を得る法 食鹽に硫酸を加えて熱すると重硫酸ソーダを経て鹽酸と芒硝とを生ずる。



この鹽酸ガスを水に吸収させると鹽酸の溶液が得られる。(第51圖)

芒硝 芒硝は天然にも産出し、近年は人絹スフ製造の副生物としても得られる。芒硝は (1) 炭酸ソーダの代用としてガラスの製造に用いられ、(2) 硫酸鹽法によつて木材からクラフトパルプを造るに用いられ、(3) また芒硝に石炭を混じ反射爐で強熱して硫化ソーダ (染料用、染色用等に用いられる) を造るのに用いられる。

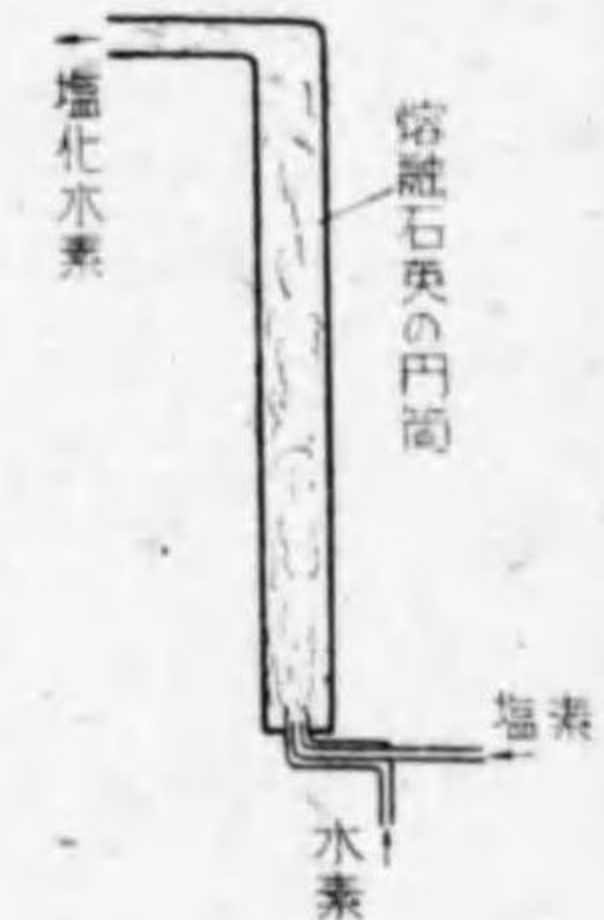
(2) 合成鹽酸 鹽素と水素とを反應させると激しく化合して鹽化水素ガスを生ずるから、これを水に吸収させると純粹な鹽酸が得られる。この合成法は電解ソーダ工場で行われている。



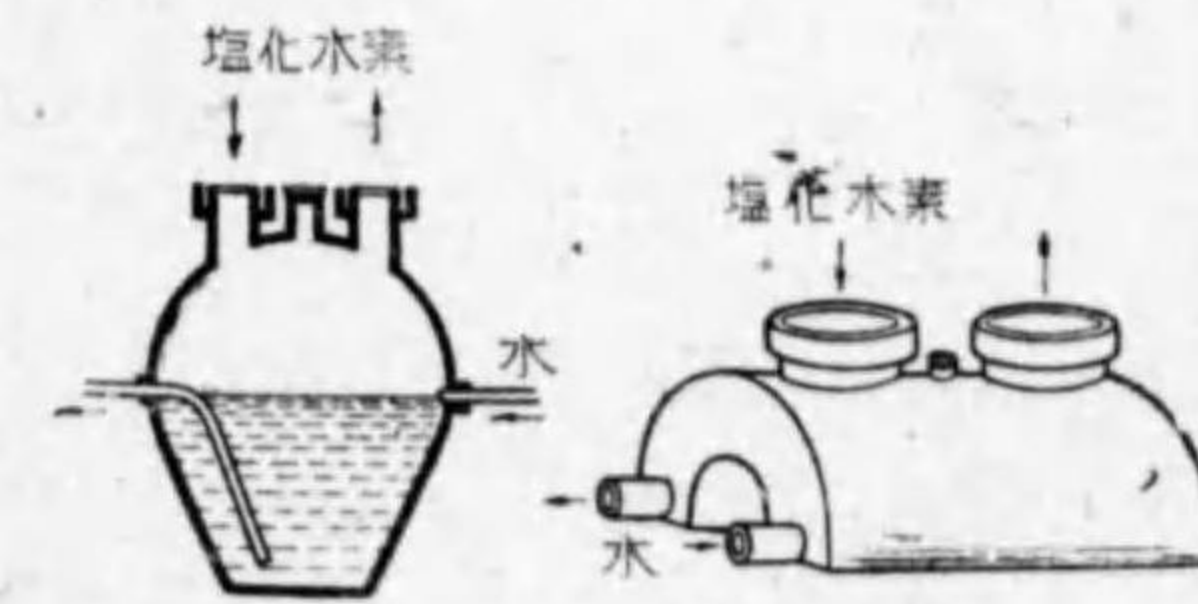
この反應は發熱的で爆発を伴うからその危険を避けるために過剰の水素中で鹽素を燃焼させるようにする。

鹽酸ガスの吸収 鹽化水素を水に吸収させるには耐酸陶器製の二口瓶を多數に階段狀に並べて連結し、ガスと水を互に反對の方向に順次通過させ最後のガスは吸収塔で完全に吸収させる。

鹽酸の用途 鹽酸は極めて強烈な酸であつて工業上取り扱いが困難なため



第52圖 鹽酸合成用バーナー



第53圖 鹽酸ガスの吸収瓶

にその用途が制限されている。耐鹽酸金屬材料の製出に成功すれば鹽酸の用途は著しく發展するだろうと期待される。

鹽酸の主要な用途をあげると現在次のようなものがある。

- (1) 蛋白質を加水分解して味の素、アミノ酸醬油等を造るのに多量に用いられる。
- (2) 染料、醫藥品等の製造に用いられる。
- (3) 金屬の銹取り、蠶卵紙の催青等に用いられる。

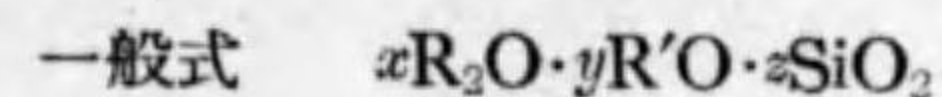
1) 種紙を純鹽酸に浸すと、けごの出揃ひがよくなる。

第8章 窯業¹⁾

第1節 ガラス

1. **ガラスとは何か** ガラスは原料として、(1) 珪砂、珪石等の珪酸質、(2) 炭酸ソーダ、炭酸カリ等のアルカリ質、(3) 石灰石等のアルカリ土類質、(4) 種類により鉛丹 (Pb_3O_4)、亜鉛華 (ZnO) 等の重金屬酸化物などを適當に調合して加熱熔融して得られるものであつて、その本體は珪酸アルカリ、珪酸石灰その他數種の珪酸鹽類が互にとけ合つて出來ている透明もしくは半透明の非晶狀の固溶體 (Solid solution) である。固溶體というのは溶液がそのまま固體となつたものであつて、固體の内部組織が混晶等を形成しないで全く均質の混合物となつているものゝことである。

2. **ガラスの成分** ガラスは特定の化合物ではないがその成分には大體の範圍があつて、それ以外ではとけ合わない成分ができて、眞のガラスとはならないのである。普通の場合にはガラスの成分は次の式で示される。



範圍 $y=1$ として、 $x=0.7\sim 1$ 、 $z=4\sim 6$

即ち $(0.7\sim 1)R_2O \cdot R'O \cdot (4\sim 6)SiO_2$

但し $R_2O = Na_2O, K_2O$

$R'O = CaO, PbO, ZnO, BaO, MgO$ 等

なお SiO_2 の一部を無水硼酸 B_2O_3 で置き換える場合もある。

3. **ガラスの分類** 原料の種類及びその配合割合によつて性質の異つた種

1) 窯業というのはガラス、陶磁器、セメント等のように窯で焼いて造られるものを製造する工業であつて、原料及び製品共に珪酸鹽を主成分とするものが多いからこの工業を珪酸鹽工業ともいう。我が國は世界で有數な窯業國である。窯業に於ては燃料の經濟をはかることが最も重要である。

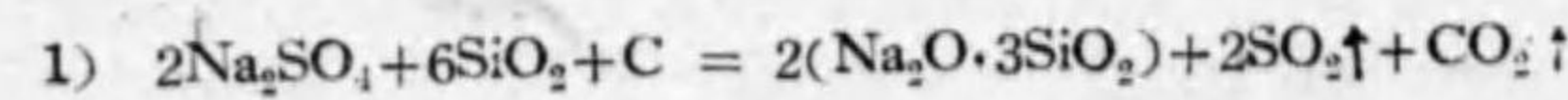
々のガラスができる。その主なるものをあげると次の4種である。(第6表)

第6表 ガラスの分類表

種類	主要原料	特性	用途
(I) 石灰ソーダ ガラス (普通ガラス)	炭酸ソーダ (芒硝+ コークス) 石灰石 珪砂	○熔け易い ○比較的軟い ○化学的の抵抗力があまり強くない	○板ガラス ○磨き板ガラス ○壺類 ○その他日用器具類一般 (廉價に多量生産を行う)
(II) 石灰-カリ ガラス (硬質ガラス)	炭酸カリ 消石灰 マグネシア 長石 珪石粉	○熔け難い ○比較的硬い ○化学的の抵抗力が比較的強い	○特別のピーカー類, フラスコ, ガラス管等の化学實驗室用の器具類その他に用いる (價格不廉)
(III) 鉛ガラス (クリスタル) (フリント)	炭酸カリ 鉛丹 珪石粉 硼酸	○比重大なり ○極めて軟い ○光澤が強い ○屈折率が大きい	○花瓶, 果物皿, カットガラス, その他美術品類 ○レンズ等の光學用品類 (特別の製造技術を要す)
(IV) 硼珪酸 ガラス	珪酸 硼酸 石灰	○衝撃に耐う ○熱膨脹が小 ○耐熱性あり	○特別のピーカー類 ○放電管, その他理化學用品 (市販マイレックス, テレックス)

4. ガラスの原料 ガラスの原料として最も多量に消費されるものは、(1) 珪砂又は珪石、(2) 炭酸ソーダ、(3) 石灰石又は消石灰の3者であつて、無色のガラスを得るにはどの原料も鉄分の少いものが必要である。我が國には優良な珪砂の産出が乏しく、その豊富な資源が要望されている。

なお安價な板ガラス、壺ガラス等の原料としては炭酸ソーダの外に安價な芒硝を以てその一部又は全部に代用することもある。但し芒硝を用いるときにはコークスを混合しておき、熔融の際に硫酸根を還元して亜硫酸ガスとして逃¹⁾出させる。炭酸ソーダの代りに食鹽を用いることも不可能ではないが熔



融のときに食鹽の揮發損失が多くて實行でき難い。

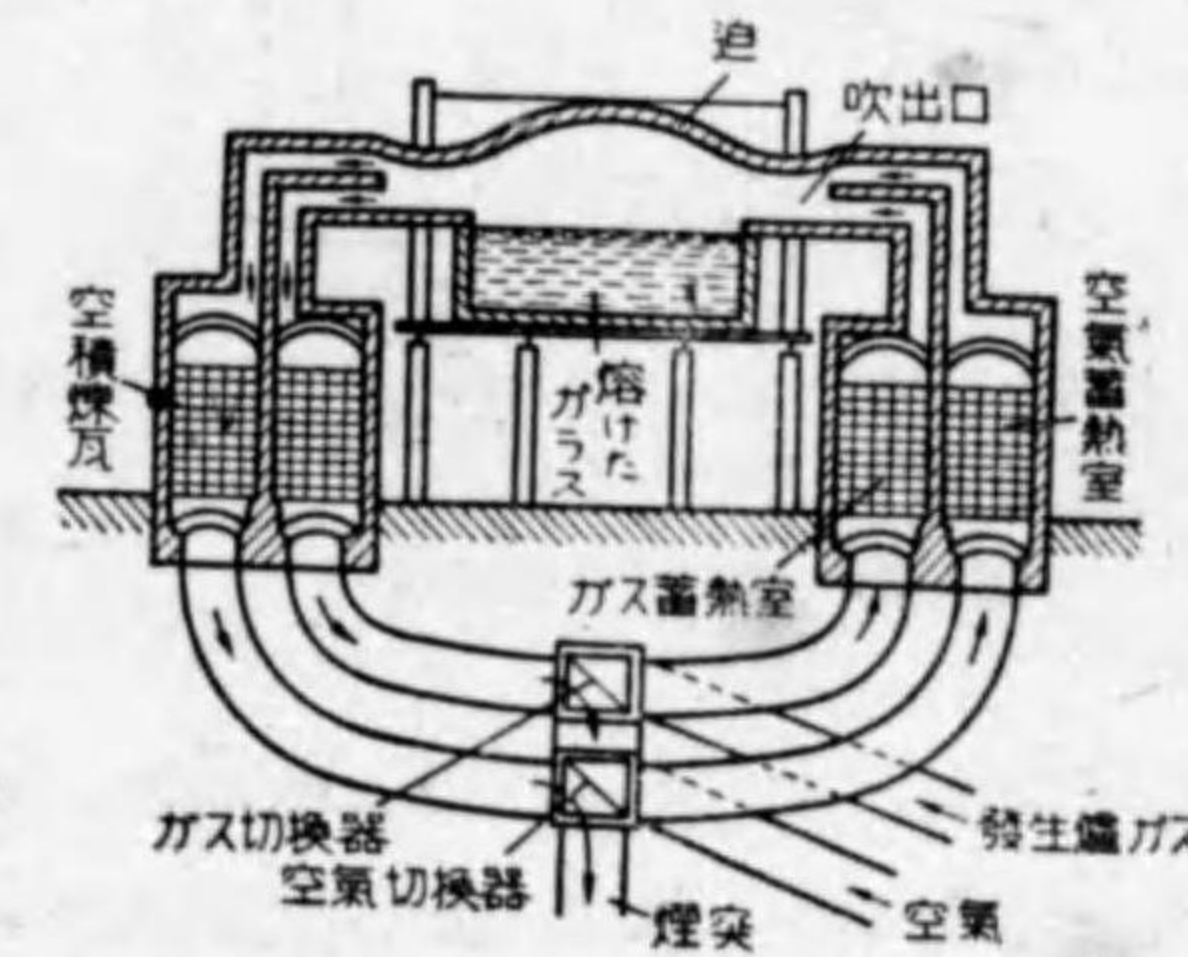
その他光學ガラス等の特殊ガラスには硼砂又は硼酸、炭酸カリ、鉛丹、亞鉛華、炭酸バリウム、マグネシア、長石なども用いられる。また原料の中に含まれる微量の酸化第一鐵 FeO の存在によるガラスの緑色を消すためには脱色劑として硝酸ソーダ、硝酸カリ、亞砒酸等の酸化劑を用いて FeO (緑青色) を Fe₂O₃ (淡黄色) となすか、または二酸化マンガン等を用いてガラスに紫紅色を與えて緑色を消す。ガラスの着色劑としては重金属の酸化物などが用いられる。

5. ガラス製造の順序 原料を粉碎調合し、熔融を助けるために屑ガラスを混合して耐火粘土製のろつぼ又は耐火煉瓦の槽窯に入れて熔融する。このとき炭酸ソーダ、石灰石等は珪酸によつて分解されて炭酸ガスを發生する。次に上皮的浮滓を去り温度を下げて適度の粘度になつたとき種々の方法で成形して製品にする。

槽 窯 (Tank furnace)

これは板ガラス、壺ガラス等の大量生産に用いるものである。耐火煉瓦で築いた巨大なプールのようなタンク的一端から原料

とガラスの破片を絶えず装入すると、これが熔けてタンク他端に流れて行くから、この場所で直接ガラス板を引上げ、或は汲み出して製壺機に送る。第54圖は槽窯の横断面であつて、燃料經濟をはかるためにタンクの左右には蓄熱室 (Regenerator) が設けてある。發生爐ガス (燃料) と空氣は右方蓄熱室を経て豫熱され、タンクの側上から吹き出して燃焼し、焰はタンク内のガラスの表面をなめて 1400°C 位に熱し、タンクを横ぎり、左方の蓄熱室に

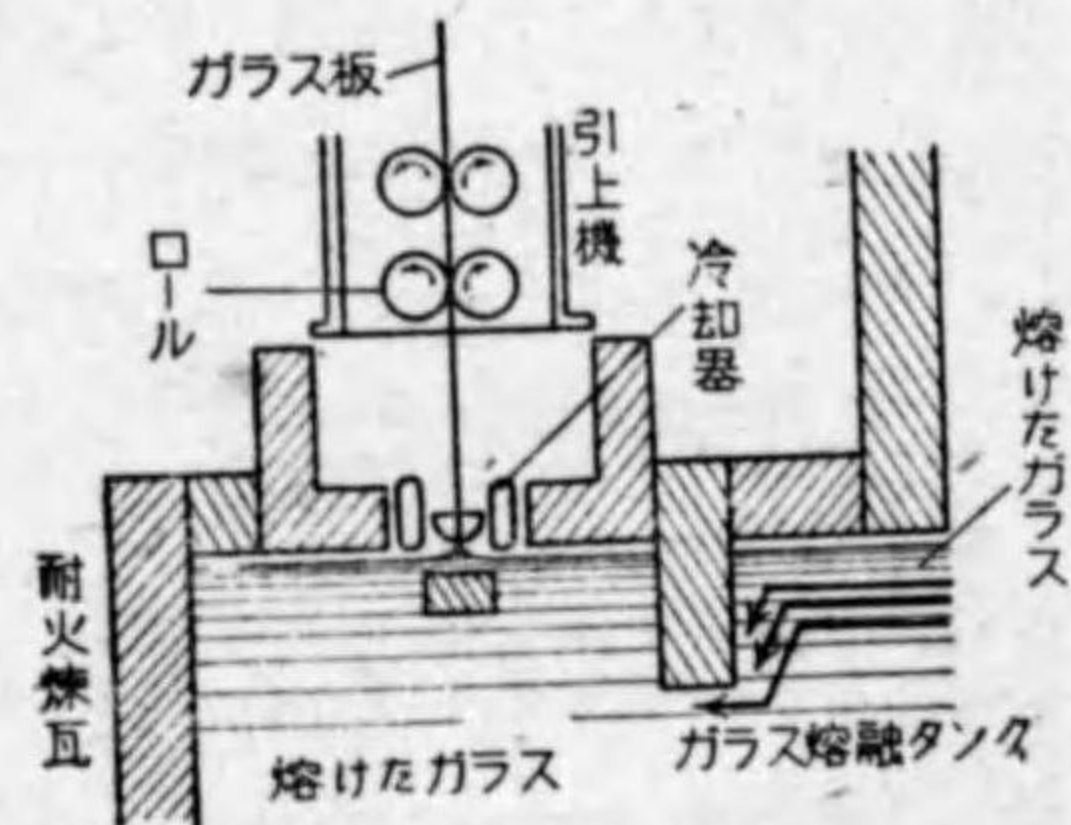


第54圖 槽 窯 (蓄熱室附)

廢熱を與えて煙突に出る。20~30分後にガス切換器と空氣切換器を90°回轉した位置に切換えてガス、空氣、廢氣の流れを今迄と反對の方向にする。

6. ガラス製品

(1) **ガラス壺** ガラス壺その他多くのガラス器具は鐵管の先に熔けたガラスだねを取り、これを口で吹いて膨らませて造る(手吹法)。しかしビール壺等の壺類を多數大規模に製造する場合には製壺機を用いる。製壺機は自働的に鐵管の先にガラスだねを取り、これを型の中に差し込み、壓縮空氣で膨らませて成形するものであつて、オーエンス式(Owens machine)、オニール式(O'Neill machine)等がある。



第55圖 板ガラス製造装置

(2) **板ガラス** 昔は手吹で大圓筒を吹き、これを切り開いて造つていたが今は機械で造る。板ガラス製造機としては最初の頃壓縮空氣で大圓筒を吹き上げるラッパース式(Lubbers machine)が行われたが、現在は熔けたガラスから直接に板状にして引上げる方式のコルバーン式(Colburn)、フルコー式(Fourcault)、ピッツバーグ式(Pittsburgh)などが行われている。第55圖に示したのはピッツバーグ式で、右方のタンクから流れて来たガラスだねの自由表面から直接にガラスを板状に引上げ、これを上部の回轉ロールに挟んで引上げ、その上方で切斷するのである。作業は全く連続的である。引上面を垂直に保たせるための補助として引上筒所の直下に耐火粘土製の角棒状の煉瓦(Drawbar)を沈めておく。又板幅を一定に保たせるために引上筒所のガラス板の兩縁のところに鐵製の割目のある椀(Bowl)を置く。

1) 戦前我が國は世界第一の板ガラス生産國であり、その消費も世界第一であつた。

(3) **安全ガラス** 自動車の窓などに使用するもので、2枚の板ガラスの間に醋酸纖維素、ヴィニル樹脂等の透明膜を挟んで張り合せて造る。ガラスが破損しても断片が飛散しないように安全にしたものである。

(4) **強化ガラス** 高温のガラスを急に冷却してガラスに強い内部ひずみを持たせたもので、衝撃に對して非常に強くて安全である。

(5) **磨き板ガラス** ガラスだねを厚い板状に流して徐冷後磨き上げる。

(6) **カットガラス** 鉛ガラスを研磨機で切り込んで模様や形をつくる。

(7) **結霜ガラス** ガラスにゼラチンを塗つて乾燥するとガラスの面が薄くはがれて模様を生ずる。

(8) **つや消しガラス** ガラスの面にかどのある砂粒を強く吹きつけてつや消しにする。また弗化水素を用いてガラスを腐蝕させる方法もある。

7. **色ガラス** 色ガラスはガラスの素地に種々の酸化金属その他のものを少量加えて造る。色ガラスの主なものあげると次のようである。

(1) **青色ガラス** 酸化コバルトが最も廣く用いられる。

(2) **綠色ガラス** 酸化クロム、酸化ウラン(綠黃の螢光を與える)。

(3) **黄色ガラス** 硫化カドミウム、硫黃、鹽化銀。

(4) **褐色ガラス** 有機物、炭素質、鐵とマンガンの併用。

(5) **紫色ガラス** 二酸化マンガ、酸化ニッケル(カリガラスに對して)。

(6) **黑色ガラス** 二酸化マンガ又は酸化コバルトを30%以上加える。

(7) **乳白ガラス** 氷晶石、螢石、酸化錫、長石等の乳濁剤を用いる。

(8) **赤色ガラス** ガラスに微量の鹽化金を加え、加熱熔融後これを冷却すると黄色となり、これを再び適温に加熱すると金がコロイド状に遊離して濃紅色となる。酸化銅、酸化セレン等も用いられる。

第2節 陶磁器及び珪瑯鐵器

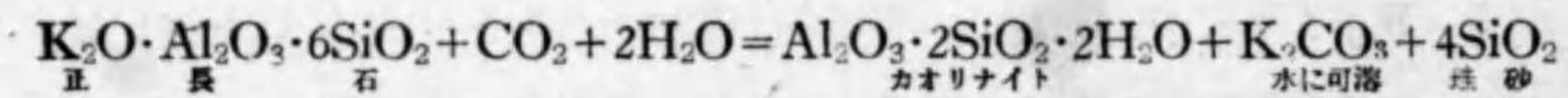
1. **陶磁器製造の要領** (1) 粘土に長石と珪石の粉末を加えて水でこねて

所要の形を造り(成形)，(2)これを乾燥した後窯に入れて焼くと(焼成)，それらが化學的變化を起して硬い素地ができる。これが素焼又は^{しめやす}締焼である。(3)次に長石，珪石，粘土，石灰石，炭酸アルカリ，硼砂等を調合したものに水を加えて泥状となした^{いじやく}釉薬をかけて窯で焼くと(本焼又は釉焼)，釉薬がガラス状に熔けて素地の面が光澤のある層でおゝわれる。(4)着色，繪付けなどの^{えいじやく}裝飾を行うにはガラスの場合と同様な着色剤を用い，素焼にえがいて後に釉薬を施すか(下繪)，又は釉薬を施した上にえがいて焼付ける(上繪)。

2. 陶磁器の原料

(1) 粘土 粘土は陶磁器製造の主要原料であつて，水でこねて任意の形を與えることのできる可塑性原料(Plastic material)である。尾張，美濃，三河地方の^{おひらめ}蛙目粘土，瀬戸の木節粘土，滿洲の復州粘土等は陶磁器原料の粘土として有名である。

粘土の本質をなす¹⁾礦物をカオリナイト(Kaolinite)と稱し，殆んど純粹なカオリナイトから成る粘土をカオリン(Kaolin)，¹⁾磁土，又は白陶土と稱する。粘土は長石質の岩石(長石，花崗岩等)が風雨にさらされ，水と炭酸ガスとの作用を受けて生成したものであつて，その主要成分は含水珪酸アルミニウムなるカオリナイトであるが，不純物を含有する程度によつて各種の品質のものがある。



(2) 長石 長石はアルカリを含んでいるから熔融點が低く，従つて熔融剤として働く¹⁾融劑原料(Flux)であつて，焼成によつて可塑性を失つた粘土粒子を融着させて焼締りを良くし，素地のガラス化を助け，素地に透明性を與えるものである。なお長石は粘土の粘着性を減ずる作用もある。

(3) 珪石 珪石は粘土の粘着を防ぐ¹⁾脱粘原料(Aplastic material)であ

1) カオリンは古く支那の高嶺(Kaoling)で発見されたのでかく稱せられたのである。カオリンはまた高嶺土，支那粘土(China clay)ともいわれる。

つて，成形の操作と乾燥を容易にする。また珪石は焼成のときに幾らか膨脹する性質があるから素地の收縮を緩和して形がゆがんだり龜裂を生じたりするのを防ぐ作用がある。

耐火粘土を一旦焼成した後これを粉碎したものを¹⁾シャモット(Chamotte)又は燒粉と稱し，耐火物製品を造る場合に脱粘原料として耐火粘土に混じ，生成耐火物の焼成收縮を少くするために用いられる。

3. 陶磁器の成形法

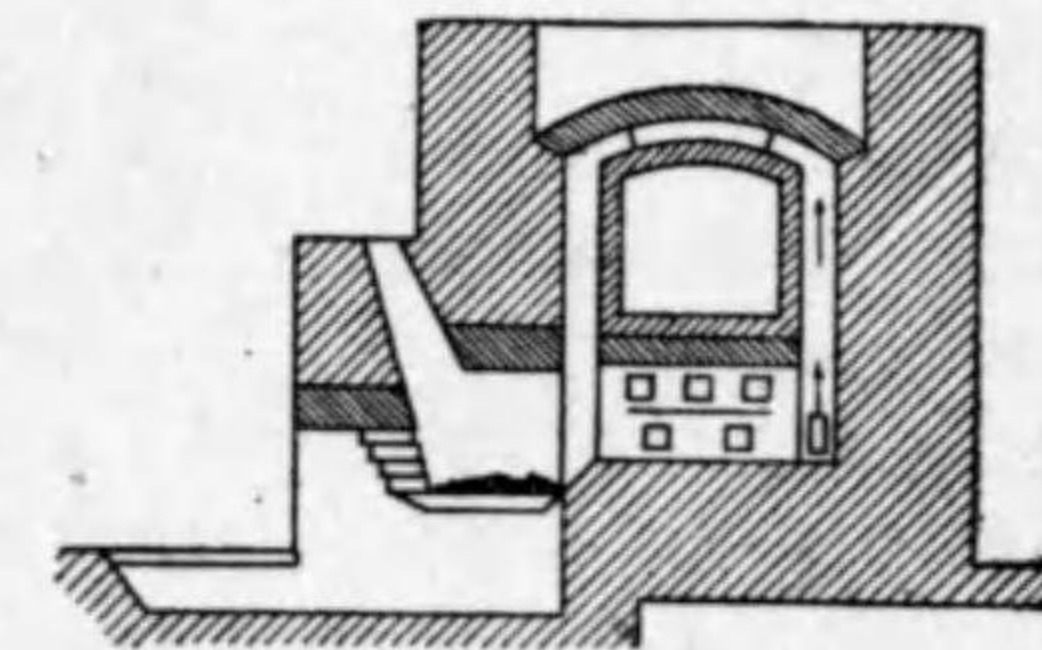
(1) ろくろ法 ろくろの上に坯土(素地の土)をのせてろくろを回轉しながら手または簡単な器具を用いて形をつくる。

(2) 模型法 木型，素焼型，石膏型等に坯土をあてゝ成形する。

(3) 鑄込法 コーヒー茶碗のような薄手の器物を造るには，素地材料を水で薄めた泥漿を石膏の分厚い型に流し込み，暫時泥漿の水を石膏に吸わせた後，型の中の泥漿を流し出すと型の内面に素地の土が薄層となつて残る。これを型と共に乾燥した後に型から離して焼成する。

(4) 押壓法 煉瓦等を造るには坯土を型に入れて水壓，打撃等によつて押し堅めたり，或はところてんのように押出して針金で切る。

4. 陶磁器焼成窯 焼成窯は(1)所要の温度(火度)が得られること，(2)焰が平均に行き互り，窯の温度が均一であること，(3)燃料消費の少いこと，(4)素地を害しないこと等が必要である。焼成窯の主要な型式をあげると次のようである。



第56圖 マッフル窯

(1) マッフル窯(Muffle kiln) 素地に火焰がふれるのを避けるために耐火物の壁を隔てゝ間接に加熱するもの。小器物を焼くにはマッフル窯を用い¹⁾ないで匣鉢(さや)に入れてさやを積み重ねて焼く。

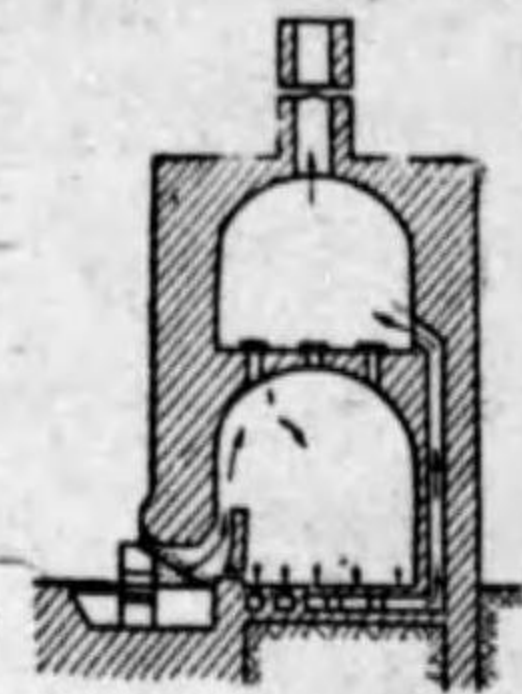
(2) 倒焰式窯 (Down draught kiln) 火焰が窯の天井から反射して倒さに垂直に下り床下に抜けて出るもの。これは均一な火度を得るに理想的な窯で普通の単一窯は多く倒焰式につくる。

(3) 登り窯 焼成室を傾斜面に數個連続して設け、下方の室から順に焚いてその廢氣で上方の室を豫熱するもの。煉瓦等を焼くのに我が國で廣く用いる。

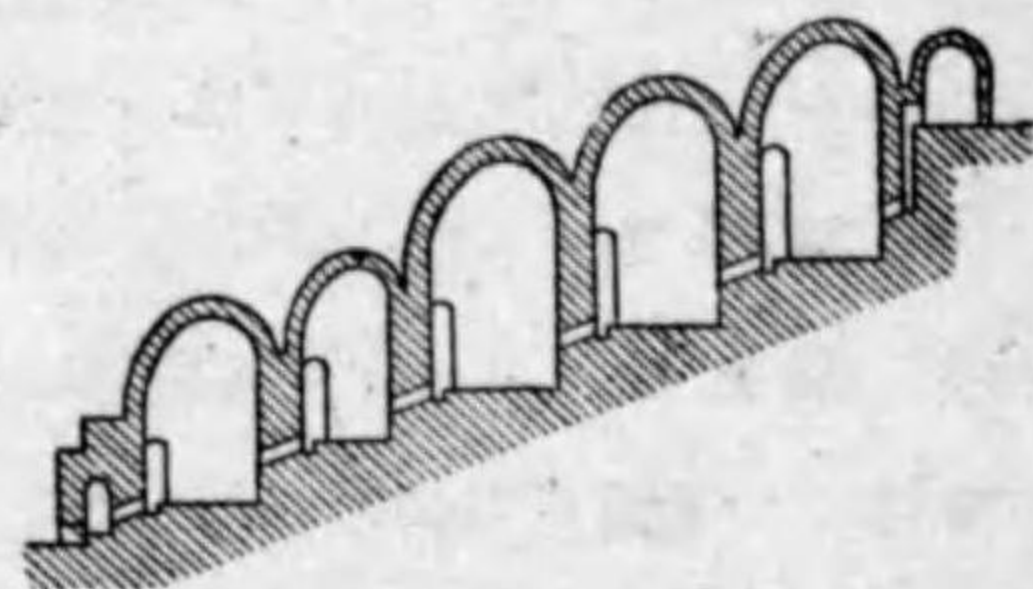
(4) 輪窯 (Ring kiln) これは煉瓦などを焼くのに用いる連続作業の窯であつて、燃料經濟を主眼としたものである。

トンネルを曲げて楕圓の輪にしてこの無端トンネルを14~20個の連續した室として使用する。各室の前面には戸口があり、

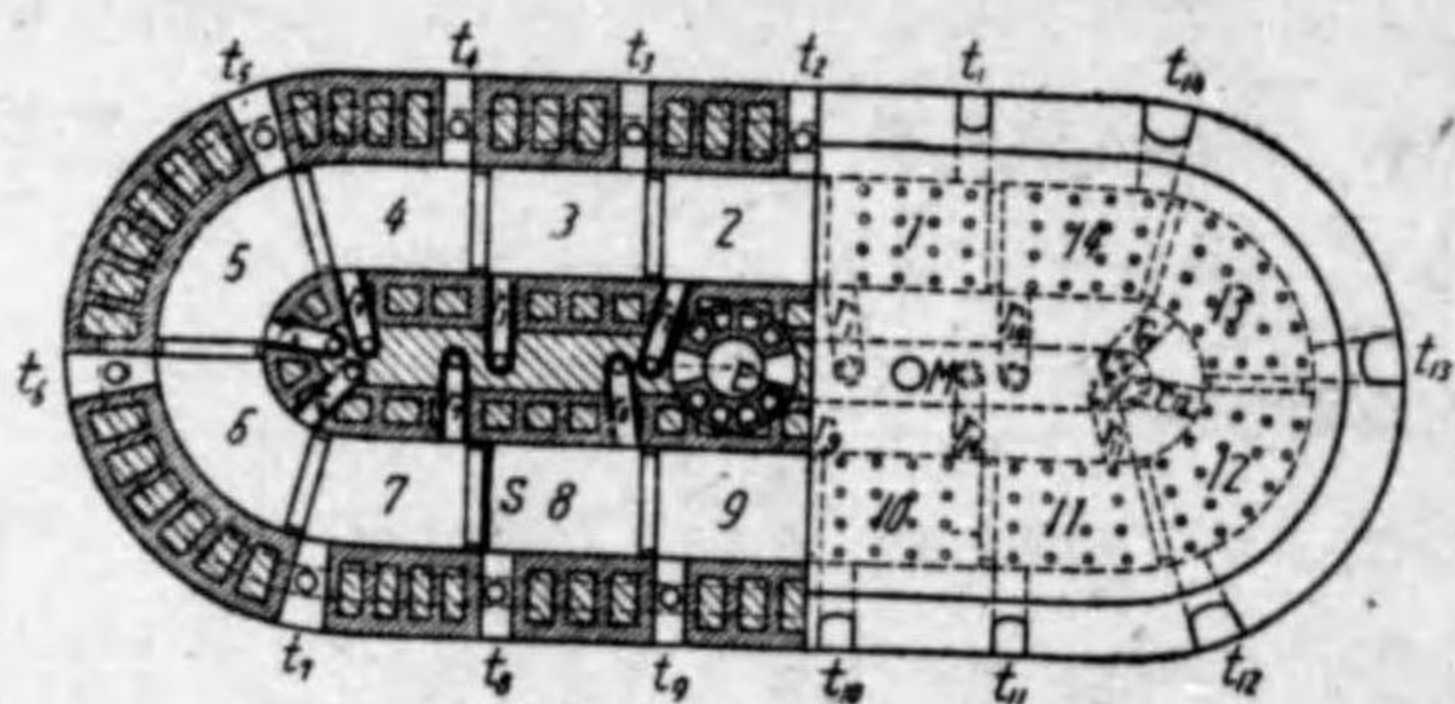
左右は隣室と境無しに接し、後方は煙突に連絡できるようになつてゐる。第59圖に於て9は焼けた品物を取り出しつゝあるとすれば、8は焼くべき品物を詰めつゝあり、その他の室には品物があつて戸口が締められてあり8と7の境に鐵板または厚紙の仕切Sを置くのである。1は最高温度になつた燃焼室で、天井の孔から石炭を落し込むと品物の中でそれが燃える。燃焼に必要な空氣は9の戸口から入り、焼けた品物のある室(10→14)を経て豫熱され、14で熱空氣となり、1で石炭を燃焼させる。この燃焼した熱氣は焼くべき品物のある室(2→7)を経て熱の大部分を品物に與え、極めて低温となつて7からr₇を経て煙突Eに出る。次に適當の時間を定めて2を燃焼室とし、10の戸口を明け、8の戸口を締め、仕切板を8と9の間に移して作業を續ける。輪窯は連續式の蓄熱式の窯と見なすことができ、品物とガスとの熱交換が完全に行われるから非常に熱經濟がよいのである。



第57圖 倒焰式二階窯



第58圖 登り窯



第59圖 輪窯 (左半は断面、説明本文)

(5) トンネル窯 これは細長いトンネルの一端から他端まで品物を移動させる間に豫熱、焼成、冷却を受けるようにした連続式の窯であつて、大量生産に適する。トンネル窯は輪窯の如く品物の出し入れに多くの勞力を要すること無く、また熱經濟も計り得るといふ特長がある。

5. 陶磁器の種類 陶磁器には多くの種類があつてこれをはつきり分類することは困難であるが近來は次のような分類法が行われている。

- I. 緻密なる素地
 - 透明性ある物 (1) 磁器……清水、有田焼等
 - 透明性無き物 (2) 炆器……耐酸炆器等
- II. 多孔質の素地
 - 施釉したる物 (3) 陶器……出雲、薩摩焼等
 - 施釉せざる物 (4) 土器……瓦類、煉瓦等

第7表 陶磁器の種類

種類	原料	焼成温度	性質	製品の例
磁器	カオリン 長石、珪石	素焼約 900° 本焼約 1400°	緻密、硬質、純白 打てば清音を發す	瀬戸、九谷、義齒 化學磁器、碍子等
炆器	磁器と略同じ 但鐵分を含む	単焼成法 約 1300°	磁器に近いが有色 食鹽釉 ¹⁾	常滑焼、備前焼 耐酸陶器、土管等
陶器	稍不純な粘土 その他	締焼約 1200° 釉焼約 1000°	素地粗く、吸水性 打てば濁音を發す	出雲焼、薩摩焼 マジヨリカ等
硬質陶器	珪石を主とす 磁土、長石	締焼約 1300° 釉焼約 1000°	緻密、硬質、白色 磁器に似て實用向	洋食器類 衛生陶器類
土器	不純粘土 砂 等	単焼成法 約 900°	素地粗く、吸水性 赤色又は綠黑色	樂焼、瓦類 煉瓦類

6. 耐火煉瓦 耐火煉瓦はアルカリを含まない耐火粘土、その他珪石、マグネシア、アルミナ等を用いて造られる特殊の煉瓦であつて、強熱に耐え、

1) 食鹽釉 焼成中に窯の焚口に食鹽を投入するとこれが揮發して素地にふれ、表面に長石質の薄い釉を生成する。これを食鹽釉という。

窯爐の築造に重要なものである。耐火煉瓦の主なものあげると次のようなものがある。

(1) **シャモット煉瓦** シャモットに木節粘土等の耐火粘土を加えて可塑性を與えて成形し高温焼成を行つて造る。

(2) **蠟石煉瓦** カオリンよりも珪酸分に富んでいる蠟石粘土(主成分 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を用いて造る。

(3) **珪石煉瓦** 珪石を高温に焼いた後粉末となし、少量の石灰を加えて成形焼成したもの。珪酸が主成分であるから酸性耐火物である。高温で幾らか膨脹気味であるから爐の天井、アーチ、ガス気密を要する箇所等に都合がよい。酸性冶金爐、コークス爐、ガス爐等に用いられる。

(4) **マグネシア煉瓦** マグネサイト(主成分 MgCO_3)を原料として造る。マグネシア(MgO)を主成分とするから鹽基性耐火物であつて、鹽基性冶金爐等に用いる。

(5) **礬土煉瓦** ボーキサイトをを用いて造られるもので、アルミナが主成分である。純アルミナ Al_2O_3 の融點は 2000°C 、**ムライト**(Mullite) $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の融點は 1880°C である。 Al_2O_3 に對する SiO_2 の割合を増すと融點は下り、更に鹽基類を加えると融點は著しく低くなる。

7. **珪璃鐵器** 珪璃鐵器は鐵板で造つた器物に不透明な釉薬をかけ、 900°C 位に熱して表面をガラス状にしたものである。洗面器、化學裝置等種々造られている。

珪璃釉 これは陶磁器の釉に類したものである。珪璃釉には鐵板によく密着する**下釉**と、美裝又は耐久性を附與する**上釉**とある。いずれも珪石、長石、螢石(CaF_2 、不透明性を與える乳濁原料)、硼砂、炭酸ソーダ等を調合し、加熱熔融して水中に入れて**フリット**(Frit)となし、このフリットに水を加えてボールミルで粉碎して泥漿(**スリップ**)にして用いる。なお下釉には密着劑として少量の酸化コバルト、酸化ニッケル等が用いられ、上釉の着色劑

としては酸化コバルト(紺碧色)、硫化カドミウムとセレンの混合物(火赤色)その他色ガラスの場合と同様な酸化金屬が用いられる。

製造順序 珪璃鐵器を造るには(1)先ず軟鋼板で所要の器物を造り、(2)これを 700°C 位に赤熱して油類を焼き去り(油焼)、(3)硫酸又は鹽酸で洗つて銹を取り(酸洗)、(4)水洗した後**アルカリ洗**を行つて乾燥する。(5)この素地に**下釉**を掛けて乾燥後焼付を行い、(6)再び**上釉**を掛けて乾燥焼付を行う。成形→油焼→酸洗→アルカリ洗→上釉→下釉

珪璃銅器 これは銅を素地とするもので、時計の文字盤、七寶等がある。

珪璃金銀器 勳章、メダル、高級七寶等は素地として金、銀を用いる。

七寶 これは美術珪璃の一種で、普通は銅器の表面にリボン状の金銀の線を置いて糊で固定して模様の輪郭を造り、その模様の區劃の中に彩色釉(フリット)の粉末を充填して焼き、更に何回も充填して焼いた後磨き上げたものである。

第3節 セメント

1. **セメントの種類** 無機の接合劑を廣くセメントと稱し、セメントに砂を混合したものを廣く**モルタル**(Mortar, 漆喰)という。セメントの主な種類をあげると次のようなものがある。

I. **氣硬性セメント** 空氣中に於てのみ硬化し、水中では硬化せぬ物

- (1) **石灰** 空氣中の炭酸ガスによつて硬化する
- (2) **石膏** 結晶水を附加して硬化する
- (3) **マグネシアセメント** 鹽化マグネシウム溶液で練るゝ硬化する

II. **水硬性セメント** 空氣中でも硬化し且つ水中でも硬化使用し得る物

- (4) **天然セメント** 天然に産出する粘土質の石灰石を焼いて造る
- (5) **ポルトランドセメント** 粘土、石灰石等で造る最普通のセメント

- 1) モルタルは多く煉瓦、石材等を接合する場合、漆喰は壁などに用いるときにいう。
- 2) **ソーレルセメント**ともいう。硬化するのは MgO と MgCl_2 とが結合してオキシクロライド $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を生成するによる。人造石等に用いる。

(6) アルミナセメント ホーキサイトと石灰石を用いて熔融して造る

III. 混合セメント 2種以上の混合によつて得られるもの(多く水硬性)

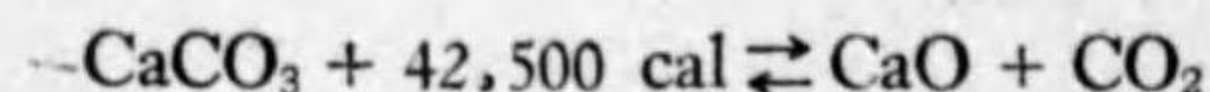
(7) 高爐セメント セメント焼塊に鐵滓を加えて粉碎したもの

(8) ソリヂチット 花崗岩等を焼いた物をセメント焼塊に加え粉碎する

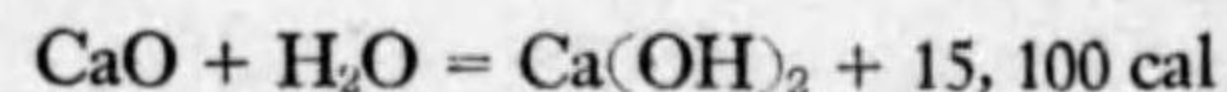
IV. 特殊セメント

耐酸セメント (SiO_2 等), 齒科用セメント ($\text{ZnO} \cdot \text{ZnSO}_4$ 等)

2. 石灰 石灰石を窯に入れて強熱すると生石灰となる。



生石灰に適當の水を加えると激しく發熱して白色粉末の消石灰となる。

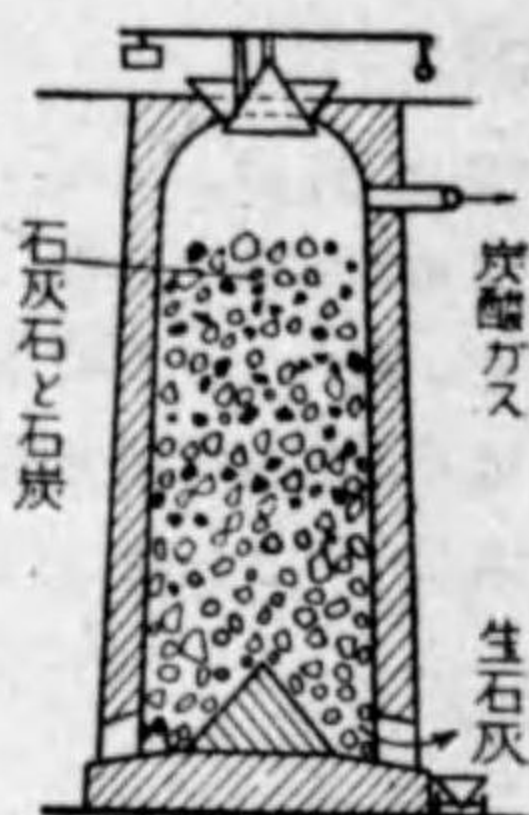


(1) 石灰の原料 廣く産出する石灰石を用いるのが普通であるが、場合によつては大理石、貝殻等も用いられる。

(2) 石灰窯 普通は直立圓筒型の堅窯に石灰石とその 15~20% の石炭(又はコークス)を交互に上から装入して下部爐床格子の間から連続的に生石灰を取り出すのであるが、灰分の混入を避けたい場合には發生爐ガスを~~用いて加熱するガス窯や、回轉式の窯などが用いられる。~~

(3) 石灰の用途 石灰は最も廉價に多量に得られる鹽基であつて、生石灰、消石灰、石灰乳等便宜の形で工業上多量に用いられる。主な用途は、(1) 炭酸ソーダの苛性化、(2) 晒粉の製造、(3) カーバイドの製造、(4) 冶金用、(5) 糖汁の精製、(6) 石炭ガスの精製、(7) 消毒用、(8) 漆喰(モルタル)等の製造などである。

1) 野田稻吉氏の研究によれば、原料に 0.15% の食鹽を撒布すれば CaO の結晶を良好にする作用があるという。



第60圖 石灰窯

(4) 漆喰 我が國在來の漆喰は消石灰にふのり、苦汁、絲屑、粘土等を混ぜて練つて壁などに用いるものである。また消石灰に 3~4 倍容積の砂を混じて水でこねて用いるモルタル漆喰もある。石灰漆喰が固化するのは空気中の炭酸ガスを吸収して炭酸石灰を生ずるためであつて、砂等の存在は炭酸ガスの透過を助け、又硬化の際の收縮龜裂を防ぐ作用がある。

室内壁、天井等の漆喰仕上げには消石灰に石膏を混じて用いると、石灰の收縮と石膏の膨脹とが互に消し合つて龜裂を生じ難くなる。なお漆喰にはマグネシア、石膏、セメントなども用いられる。

3. 石膏

(1) 燒石膏の製造 天然に産出する石膏 (Gypsum) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、又は化學工場で副生する石膏を横置回轉圓筒に入れ周圍から間接に加熱して約 200°C で燒成すると、結晶水の大部分を失つて燒石膏 (Plaster of Paris) $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ となる。これを水で練つて放置すると結晶水を取つて再び元の石膏となつて硬化する。石膏を 200° 以上餘り高温に熱すると燒き過ぎて無水の硫酸カルシウム CaSO_4 となり硬化性を失う。

(2) 燒石膏の用途 燒石膏は、(1) 陶磁器製造の石膏型に多量の需要があり、(2) また室内壁などの塗装用、(3) 接合劑として金屬とガラス等の接合用、(4) その他石膏塑像などに用いられる。

4. ポルトランドセメント (Portland cement)

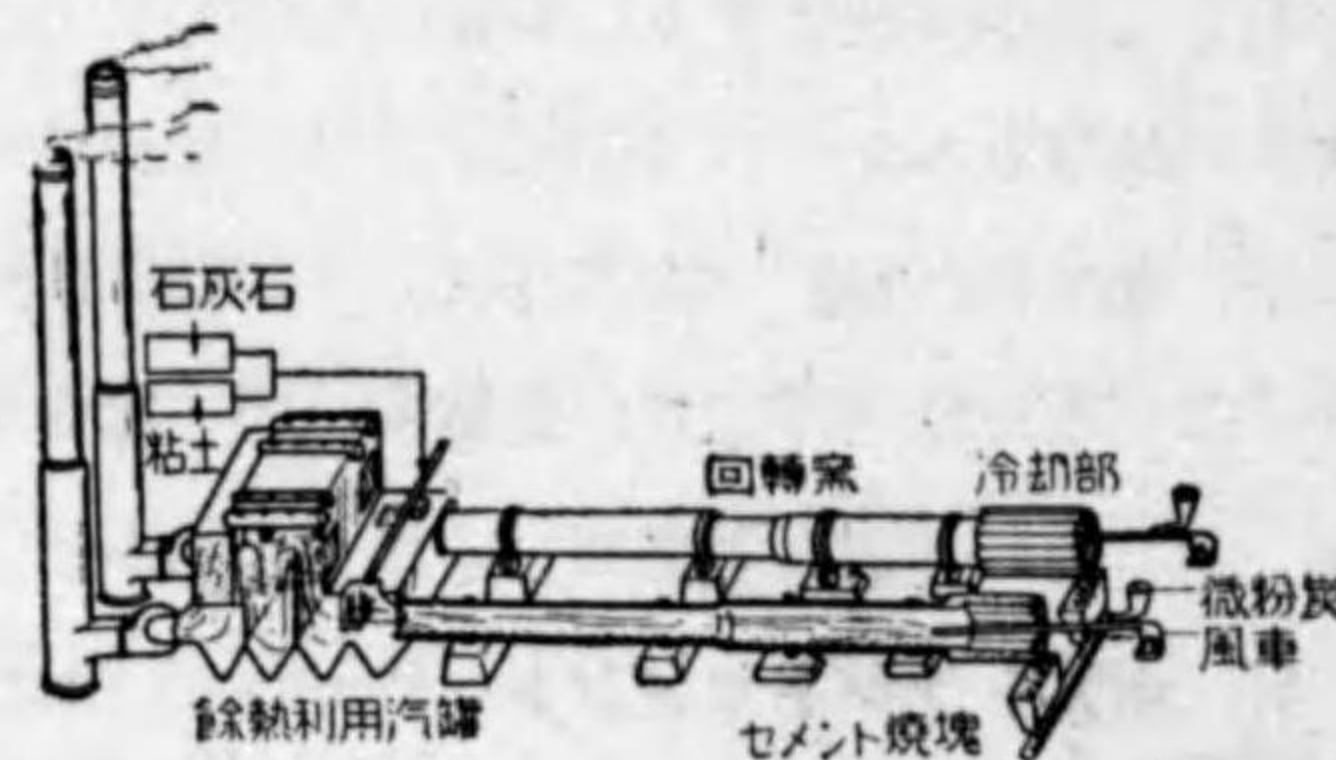
要領 普通のセメント即ちポルトランドセメントは (1) 大體石灰石 3 と粘土 1 の割合で配合したものを微粉に碎いて混和し、(2) これを回轉窯に入

1) 例えば人絹芒硝からの石膏 (79 頁上方)、燐酸製造の副生石膏 (67 頁上方) 等。石膏はそのまゝでセメントに混合するためにも用いられる。
2) 溶解度の比較的大なる $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ を溶けてその溶液から溶解度の比較的小なる $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を析出して硬化する。
3) 1824 年英人アスピナン (Joseph Aspdin) が發明したもので、その色がポルトランド石 (Portland stone) に似ていたのでかく名づけられたのである。

れて 1500°C 位に白熱し、(3) 半ば融けかゝつて小石状の塊となつた焼塊 (Clinker) を再び微粉に砕いたものである。(4) セメントの重要成分は石灰石 (CaCO_3) と粘土 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) との反応によつて生成するアルミン酸三石灰 (礬土酸三石灰 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、珪酸三石灰 ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) 等の化合物であつて、(5) セメントが硬化するのはこれらの化合物が水と作用して水和物を生成するためである。

(1) 定義 規格に示すポルトランドセメントの定義は次のようである。「ポルトランドセメントは主成分として珪酸、礬土、酸化鐵及び石灰を含有する原料を適當の割合で十分に混和しこれを殆んど熔融せんとするまで灼熱した後粉碎して細末となしたものとす。ポルトランドセメントには他の物質を混和してはならない。但しその重量の3%以下の石膏を混和するのは差支えない」。

(2) セメントの製造 セメントの製造法には濕式法(高級品)と乾式法(普通品)とある。(1) 濕式法では多量の水を用い原料の粉碎、調合等を泥状(しるこ状)で行い、回轉式真空濾過器などで大部分の水を去つた後回轉窯に送入する。(2) 乾式法では原料を横置回轉圓筒で乾燥した後調合して微粉碎を行



第61圖 セメント製造の鳥瞰圖

- 1) 酸化鐵は亞鐵酸石灰 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、セリット (Celite) $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 等を生じて熔融を助け、珪酸石灰の生成を容易ならしめる。普通はセメントの原料に黄鐵礦の燒礦 (Fe_2O_3)、砂鐵 (Fe_3O_4) 等を少量添加して用いる。
- 2) 石膏はセメントの凝結性を緩和する。石膏を加えないと水でれるとすぐに固まつて仕事ができない。普通は焼塊を粉碎するときに2~3%の石膏を加える。
- 3) 濕つた原料はチューブミルのボールに粘着して微粉碎を受け難い。

いこれを回轉窯に送入する。

粉碎 石灰石の粗碎等には旋回粉碎機などが用いられるが、調合原料や焼塊などの微粉碎には専らチューブミルが用いられる(12頁)。セメントの製造に於ては微粉碎が最も重要である。セメント生成の反応は固體と固體との反応であり、セメント硬化の反応は固體と液體(水)との反応であるからそれらの固體は微粉であるほど反応が迅速に且つ完全に行われるのである。

焼成 回轉窯は直徑2~3m、長さ50~100mの細長い回轉圓筒で、内面は耐火煉瓦で張り、外部は鐵板で包んである。この圓筒を僅かに傾斜して横たえ、徐々に回轉しながら原料を絶えず上端から送入し、下端から微粉炭を空気で吹き込んで燃焼させると石灰石が炭酸ガスを發生して粘土と化合し、半ば熔けかゝつて小石状の焼塊となつて回轉窯の下部冷却部に達し、菊花状に取りつけた多孔の小圓筒に入つて自然に冷却されて外に出る。この焼塊をチューブミルで粉碎するのである。

セメントの焼成に於て重要なことは、(1) 出來得る限り高温(1400~1600°C)に熱すること、(2) 廢熱を利用して生産費を下げることである。普通セメントを焼成するには焼塊に對して20~30%の石炭を要し、その大部分の熱は廢熱となるのであつて、これを利用して汽鍋を焚き發電を行えば粉碎機その他工場運轉に必要な全部の動力を得てなお餘剰を生ずるのである。なお廢氣を煙突に出す前にコットレル電氣收塵器によつて收塵を行い塵埃の飛散を防ぐと同時に原料の不純物から來るカリ分を回収する。

(3) セメントの硬化 セメントに水をまぜると先ず固まり(これを凝結 Setting という)、次に強度を次第に増して硬くなる(これを硬化-Hardening という)。硬化の機構は、礬土酸三石灰が水と化合して $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ となり、珪酸三石灰及び珪酸二石灰が加水分解して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を遊離して $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ となるなどして硬いゲル組織と堅硬な結晶組織を形成するものと考えられる。

(4) **高級ポルトランドセメント** これはセメントの水硬性に重要な役割を勤める珪酸三石灰の生成をなるべく多くする方針の下にセメントの製造を極めて吟味して行うことによつて得られるものである。即ち(1)原料を精選して配合を分析的精密さで厳格に行い、(2)原料の粉碎を極度に進めて親密な混和物を造り、(3)焼成温度を極度に高め、(4)焼塊の粉碎を極度に行うのである。(5)そして(1)及び(2)を満足させるには湿式法で行うのが便利である。

高級ポルトランドセメントの最も特長とするところは硬化が甚だ迅速であつて短期間に極めて大なる強度を發揮することである。例えば普通のセメントが施工後1週間位かゝつて發揮する強度を高級ポルトランドセメントは2日間位で發揮するのである。このようなセメントを短期高强度セメント又は早強セメントと稱し土木等の急工事に便利に使用される。

5. アルミナセメント

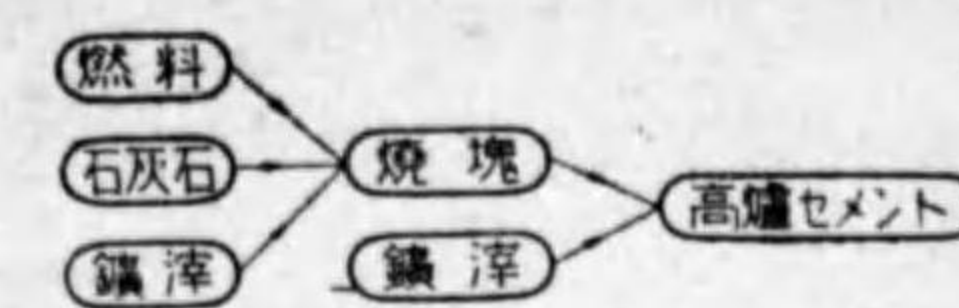
これは石灰石とボーキサイト (Bauxite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を原料として造られるセメントであつて、主として礬土酸石灰 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ その他) より成るものである。アルミナセメントは早強セメントの最優秀のものであつて、普通のセメントが施工後1週間位かゝつて發揮する強度をアルミナセメントは僅か6時間以内で發揮するのであつて、施工後数時間にして大なる負荷に堪え得るといふ便利がある。

6. 高爐セメント

製鐵所の熔鑛爐 (高爐) から流れ出る鑛滓を水に觸れさせて急冷すると軽石状の粒状物となる。これを水碎鑛滓¹⁾という。水碎鑛滓は石灰と結合して硬化する性質を有し、製鐵所の副生物としてセメント方面への應用が多い。水碎鑛滓に約同量のセメント焼塊を加え少量の石膏などを混ぜて微粉に砕いた

1) 高爐鑛滓は大體 CaO 45~50%, SiO_2 30~35%, Al_2O_3 15% の組成を有し、徐冷したものは堅硬鑛滓と稱して碎石さなして砂利の代用などにする。

ものを高爐セメントと稱し製鐵所で盛に造られる。製鐵所では水碎鑛滓 (SiO_2 と Al_2O_3 を含む) を粘土の代用として用い、これに石灰石を配合してセメント



第62圖 高爐セメント

焼塊を造り、これに水碎鑛滓を加えて高爐セメントを造ればよいのである。

高爐セメントは混合セメントの1種であつて、焼塊を造る量が少なくてすむから燃料の節約となり甚だ経済的である。

7. 鑛滓煉瓦

水碎鑛滓に生石灰または消石灰を 10~20% 加え、粉碎しながら適量の水を加えてこね、型に入れて煉瓦状に成形する。これは放置しておくだけでも硬化するが、硬化に 2~3 ヶ月を要する。これを早く硬化させるためには加壓硬化罐に入れ、密閉して 7~8 気壓、 $160 \sim 170^\circ\text{C}$ の水蒸氣を直接吹き込んで 8~10 時間加熱すると硬化する。

8. ソリヂチット (Soliditit)

ソリヂチットは花崗岩、安山岩、石英粗面岩等を約 1000°C に熱して得たものをセメント焼塊に 25% 位加えて微粉碎したものであつて、特殊の混合ポルトランドセメントである。ソリヂチットは耐磨耗性を有するのが特長であつて道路の舗装等に用いられる。

第9章 冶 金

第1節 探鑛及び冶金總論

1. 鑛 床 有用な鑛物が地殻の或る部分に濃集して、經濟的に採掘することができるものを鑛床という。

金屬鑛床の成因 金屬鑛床の成因については次のように考えられている。地球内部の岩漿が地表の近くに迸出して冷却凝固するときに、熔融困難な成分が遊離結晶して火成岩となり、金屬類は熔融状態で残される。これが火成岩の内部に浸入し、或は岩石の割れ目に浸入し、種々なる化學變化を受けて鑛物となつて沈澱すると鑛床ができる。この鑛床は狀況によつては水、炭酸ガス等の作用によつて溶解して他の場所で再び沈澱し、或は崩解して水で押し流されて河底などに沈澱集合することがある。

2. 探鑛及び採鑛

探 鑛 鑛床を探索するには次のような手段による。

- (1) 地形と地質の調査を行う。
- (2) 鑛床が地表に露出する部分即ち露頭を發見する。
- (3) 湧泉は地中に龜裂のあることを示し鑛床成因に密接な關係がある。
- (4) 天然ガスの湧出は石油鑛床の存在を示す。
- (5) 漂流した鑛石の破片即ち漂石を發見して鑛床の存在を想像する。
- (6) 錐で地下深く孔を穿つて探鑛する(試錐, Boring)。
- (7) 磁石を用いて磁鐵鑛等の磁性鑛物を發見する。
- (8) 電氣傳導度の差異を利用して地質構造を調べる(電氣探鑛法)。
- (9) 岩石の密度の差による重力作用の差異を利用して鑛床を調べる。
- (10) 地中で火薬を爆裂させて人工地震を起し、地震波の傳播速度、波の反射及び屈折等によつて地質構造を判斷する(彈性波探鑛法)。

採 鑛 探鑛を行うには普通は坑道を開き、電力、壓縮空氣、火薬その他各種の進歩した機械を用いて採掘する。なお鑛床が浅ければ地表から採掘する。露天掘というのがこれである。

3. 鑛石の種類 金屬の鑛石は鑛物が生成するときの狀況と金屬の化合力とによつて種々の状態で産出する。多くの金屬は酸素または硫黄と化合し易いので、酸化物または硫化物として産出するのが普通である。

鑛石をその産出状態によつて分類して見ると次のようである。

- (1) 自然金屬 化合力の小さい金屬が遊離状態で産出するもの。金、白金、その他稀に銀、水銀、銅等が自然に金屬状態で産出する。
- (2) 砂 鑛 金、錫石、磁鐵鑛などのように化學的變化をうけ難い鑛物が、母岩または鑛床の風化によつて崩壊して水で押し流され、河底などに沈澱集合したもの。砂金、砂錫、砂鐵等。
- (3) 酸化鑛 酸化物となつて産出する。鐵鑛、錫鑛、マンガン鑛等。
- (4) 硫化鑛 硫化物となつて産出するもので最も普通な鑛石である。銅、鉛、亞鉛、鐵等の硫化鑛が代表的のものである。
- (5) その他 硫化鑛、酸化鑛等が地表近くで變化して炭酸鑛、珪酸鑛等を生ずることがある。

主要な金屬鑛石を表示すると第8表のようである。

第8表 重要鑛石表

鑛石	鑛物名	組成	金屬含有量%	備 考
金	自然金	Au	Au 95.0	石英を伴う
銀	自然銀	Ag	Ag 95.0	石英、斑銅鑛を伴う
		輝銀鑛	Ag ₂ S	Ag 87.1
	自然銅	Cu	Cu 95.0	金、黃鐵鑛等を伴う
	赤銅鑛	Cu ₂ O	Cu 88.8	自然銅、孔雀石を伴う

礦石	礦物名	組成	金屬含有量%	備考
銅	輝銅礦	Cu_2S	Cu 79.8	斑銅礦に伴う
	斑銅礦	Cu_3FeS_4	Cu 55.5	自然銀, 黃銅礦を伴う
	黃銅礦	CuFeS_2	Cu 34.5	黃鐵礦石英等を伴う
	砒銅礦	Cu_3AsS_4	Cu 48.3	黃鐵礦等を伴う
鐵	赤鐵礦	Fe_2O_3	Fe 70.0	磁鐵礦, 黃銅礦を伴う
	磁鐵礦	Fe_3O_4	Fe 72.4	磁性強し。方解石, 赤鐵礦を伴う
	褐鐵礦	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Fe 59.8	赤鐵礦を伴う
	菱鐵礦	FeCO_3	Fe 48.3	鹽酸を加えると CO_2 を發す
硫化鐵礦	黃鐵礦	FeS_2	Fe46.6 S53.4	立方體の結晶
	磁硫鐵礦	FeS	Fe60.4 S39.6	磁性を有する
クロム鐵	クロム鐵礦	FeCr_2O_4	Cr_2O_3 52~58	磁鐵礦に類する
亞鉛	閃亞鉛	ZnS	Zn 67.0	黒色のものは $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$
	菱亞鉛	ZnCO_3	Zn 52.1	HCl により CO_2 を生ずる
	異極(カラミン)	$\text{Zn}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{SiO}_3$	Zn 54.2	HCl でコロイド状となる
鉛	方鉛	PbS	Pb 86.6	閃亞鉛, 黃銅礦を伴う
	白鉛	PbCO_3	Pb 77.5	HCl により CO_2 を生ずる
錫	錫石	SnO_2	Sn 78.6	黃鐵礦等を伴う
アルミニウム	ボーキサイト	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Al 39.1	

4. 選 礦 採掘した礦石から無用な岩石(脈石)を除いて有用礦石の品位を高め, 或は有用礦物の種類を分別する操作を選礦(Ore dressing)という。選礦を行うには各礦物の物理的性質の差異を利用する。

(1) 手選法 色澤の差異により肉眼で識別して手で選り分ける。

(2) 淘洗法 比重の差を利用して軽い物を水で流し去り, 重い物を沈めて取る。

(3) 磁力選礦法 磁性の有無を利用して, 磁鐵礦, クロム鐵礦等の磁性のあるものを電磁石で分離する。

(4) 浮游選礦法 浮游力の差を利用して水面に浮かせて分離する。例えば硫化鐵の粉末に微量の油(樟腦油等)を加えて水中に投げ下方から空気を吹き込むと硫化鐵は氣泡に附着して水面に浮び岩石類は沈む。

5. 冶 金 礦石を製鍊して粗金屬を造り, またこれから純金屬や合金などを造つて金属材料となす仕事を冶金(Metallurgy)という。

礦石から金屬を製鍊するには礦石の種類に応じてそれぞれ適切な方法をとる。金屬製鍊の要領は次のようである。

(1) 自然金屬 機械的に分離採集し又は水銀等の溶剤に溶かしてとる。

(2) 砂 鑛 自然金屬の砂鑛は前法により, その他の砂鑛又は粉末鑛石は適當の大きさに固めて團鑛となしてから製鍊する場合が多い。

(3) 酸化鑛 コークス, 木炭などで還元し, まれにはアルミニウムの粉末で還元する(テルミット法)。

(4) 硫化鑛 化合している硫黄を空氣で燃焼させ亞硫酸ガスとして追いだして金屬を遊離させ, またこのとき金屬が酸化物となる場合にはコークス無煙炭などで還元する。

(5) 炭酸鑛 熱すると炭酸ガスを放出して酸化鑛となるから, これをコークスなどで還元する。

(6) 輕金屬 アルミニウム, マグネシウム等の輕金屬は酸素などと化合する力が強いから普通の方法では鑛石を製鍊することができない。これらは鑛石を熔かして電解して造る。

第2節 金・銀及び水銀の冶金

1. 金の冶金

金 鑛 金の鑛石には次の3種がある。

- (1) 山 金 珪石質の脈中に自然金として浸染しているもの。
- (2) 砂 金 岩石が風化して流下し、或る處で沈澱したもの。
- (3) 含金銀硫化礦石 硫化礦に含まれて産出するもの。

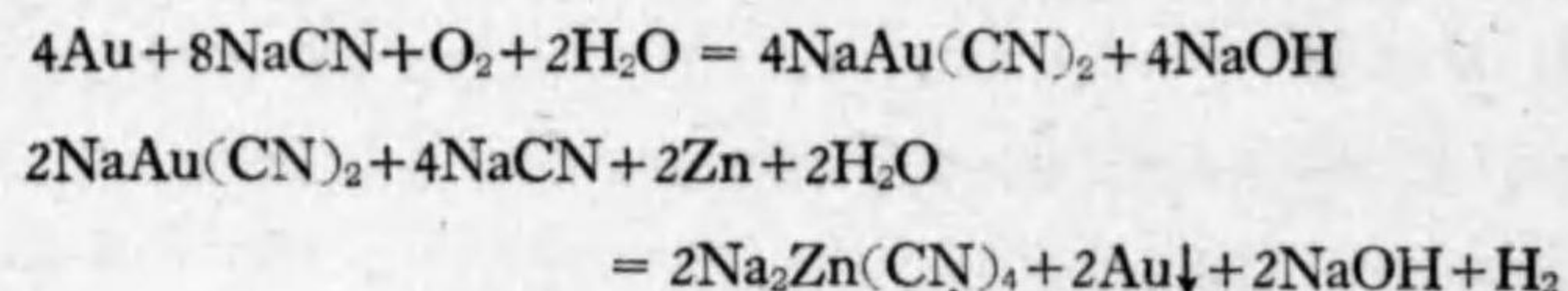
金の製鍊法 (1) 乾式法, (2) 混汞法, (3) 青化法, (4) 鹽化法の4種ある。

(1) 乾式法 金礦を銅の製鍊所に送つて銅礦と共に處理する。また鉛礦と共に製鍊することもある。この方法は金礦のみを製鍊するよりも有利であるから最も多く行われる。

(2) 混汞法 これは水銀を用いて金をアマルガムとして礦石から溶かし出す方法であつて肉眼で金が見える位の礦石を處理するのである。これによつて粗粒の金を採收しその残りから青化法によつて微細の金を取る。

混汞法を行うには淘汰法で採集した砂礦を鐵の搗臼で水を流しながら粉碎して水銀に接觸させるとアマルガムが得られるからこれを皮又は布袋に入れて搾り、過剰の水銀を搾り去つた後アマルガムを鐵製レトルトで蒸溜して水銀を溜出させ、金を残して採る。水銀に接觸しながら出て來た泥水は沈降法によつて濃泥となした後青化法にかけて残金を回収する。

(3) 青化法 混汞法で處理した砂泥を青化ソーダの稀薄水溶液に浸して空気を吹込むか又は攪拌して空気に觸れさせながら抽出を行うと金は青化金ソーダとなつて溶ける。この溶液に亞鉛片を入れると金が沈澱する。



(4) 鹽化法 硫化礦に含まれている微細の金を鹽素水で溶かし、その液に硫化水素を通じて硫化金を沈澱させ、これを硝石、ソーダ、石英粉と共に熱して金錠として採取する。

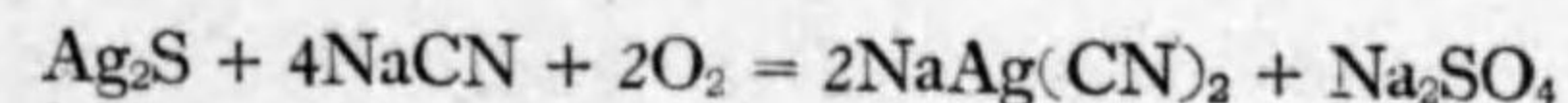
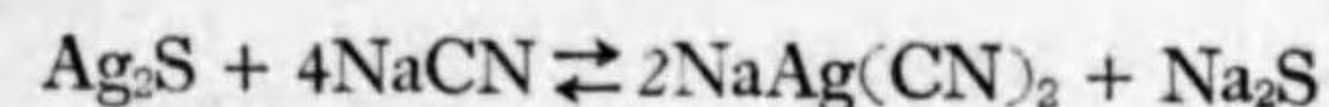
2. 銀の冶金

銀 鑛 銀は輝銀鑛 (Ag_2S)、自然銀等として産出する。銀鑛は石英質の金鑛石の中に含まれる場合と、方鉛鑛や黄銅鑛などに含まれる場合とある。

銀の製鍊 鑛石から銀を製鍊するには次の2法のいずれかを行う。

(1) 乾式法 銅又は鉛の製鍊所に送り銅鑛又は鉛鑛と共に處理する。

(2) 青化法 青化ソーダを用いて金の場合と全く同様にして銀を青化銀ソーダ $\text{NaAg}(\text{CN})_2$ として抽出し、亞鉛を以て沈澱させる。この場合の反應式は前記の金の場合と全く同様である。但し硫化銀の溶解は次の反應式に従つて行われる。



3. 水銀の冶金 水銀は辰砂 (HgS) に空気を送つて焼き、このとき出て來る水銀の蒸氣を凝縮させて採る。

第3節 銅の冶金

1. 銅鑛石並びに選鑛

銅の鑛石 我が國で最も重要なものは次の2種である。

(1) 黄銅鑛 (CuFeS_2 即ち $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$) 足尾、尾去澤、生野等に産する。

(2) 含銅硫化鐵鑛 別子、日立その他我が國に廣く産出する。

選鑛 銅鑛は選鑛によつて鑛石の品位を高めるのが普通である。近來は浮游選鑛法が發達してどこでもこれを行つている。これにより黄銅鑛と黄鐵鑛を分離し得る結果、黄鐵鑛は硫酸の製造に利用し得、また銅製鍊に於ては鐵分を珪酸鹽となして除去するために必要な珪酸融劑の量を減らすことができ甚だ有利となつた。

2. 銅製鍊の要領 (1) 鑛石にコークスをませ、更に融劑として石灰石、金銀鑛 (多量の珪酸を含む) 等をませて熔鑛爐に入れ、下から空氣と微粉炭を

吹き込んで強熱すると、硫化鐵その他の不純物は酸化され融劑と化合して鑛(からみ)となり、また亞硫酸ガス等を含む煙となつて逃れ、銅分は硫化銅のまゝで鍍(かわ)になる。からみとかわを爐から流し出すとからみは上層かわは下層となる。

(2) 次にかわを轉爐に入れ、下部から空気を吹き込むと硫黄分は亞硫酸ガスとなつて逃れ、粗銅ができる。

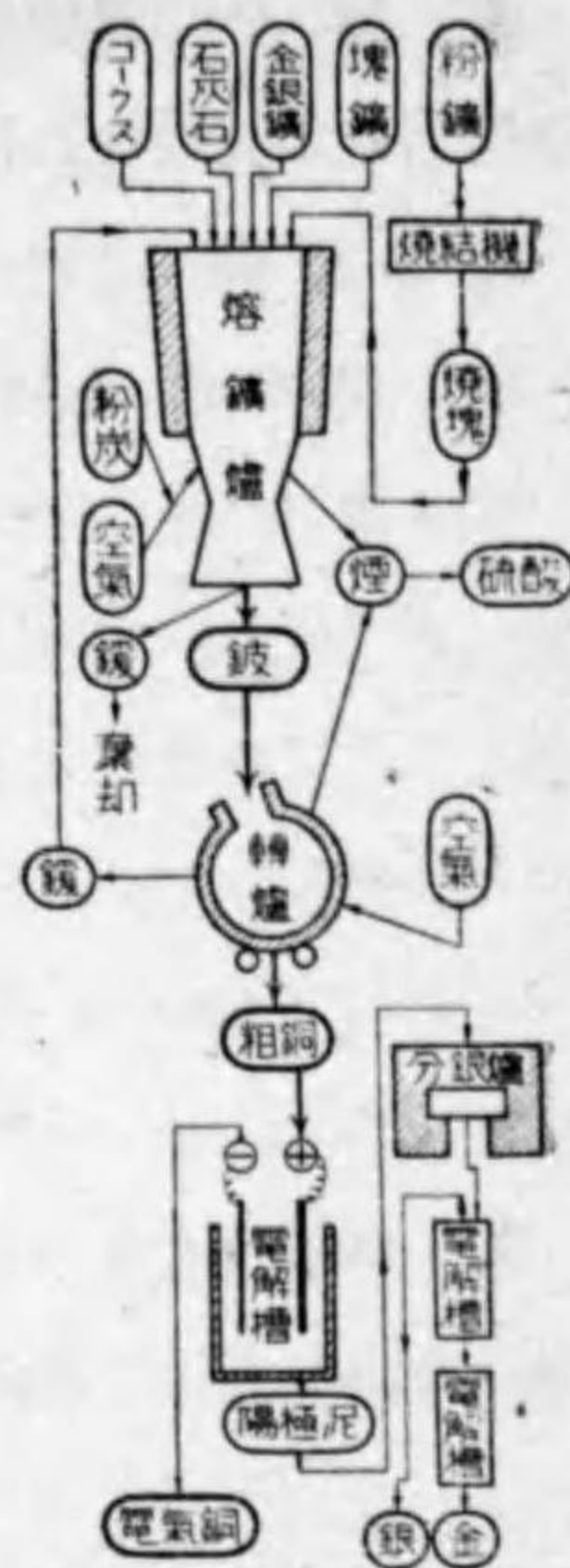
(3) 粗銅は電解精鍊によつて純銅にする。即ち硫酸銅の水溶液に粗銅と純銅薄板とを吊るし、粗銅を陽極とし、純銅薄板を陰極として電流を通すると粗銅は溶解して純銅薄板の上に純銅が析出する。

(4) 鑛石中の金銀は粗銅に含まれて來て、電解精鍊のときに泥狀物となつて沈澱するから、これを集めて金銀を回収する。

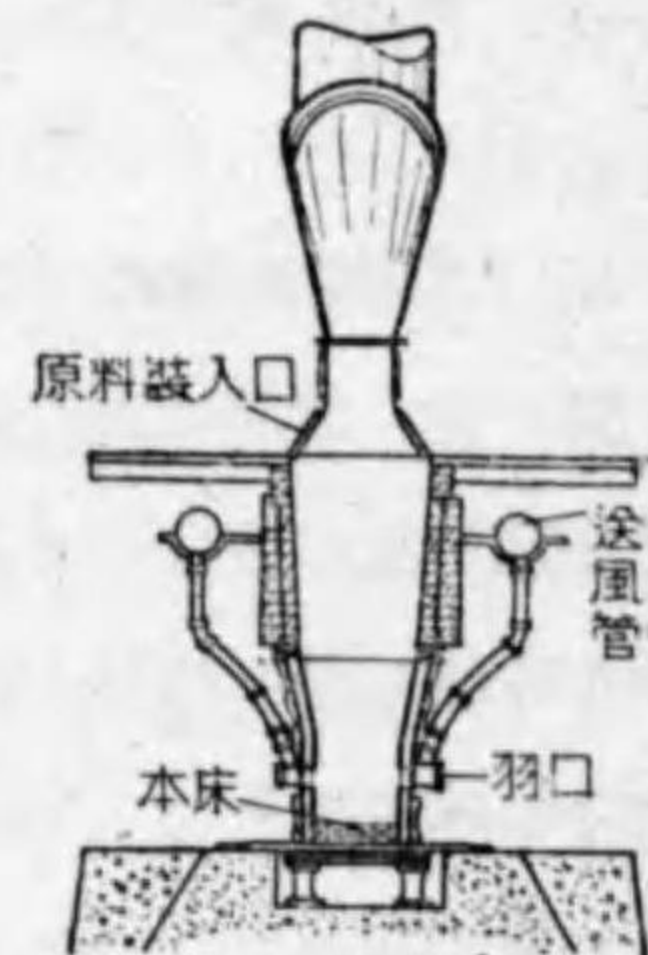
3. 粗銅の製法 粗銅を造るには(1)先ず熔鑛爐でかわを造り、(2)次で轉爐で粗銅を得る。

(1) **熔鑛爐製鍊** 熔鑛爐は製鐵用の圓筒型とは異り、角箱型で幅 1.2m, 長さ 7m, 高さ 4.7m 位である。下部に羽口を設けて空気が微粉炭を吹き込む。

装入物 鑛石の低品位のものは選鑛し、大塊鑛は碎き、浮游選鑛した粉鑛は燒結して燒塊となすか又は製團して團鑛となし、これに融劑として石灰石及び珪酸質の金銀鑛、燃料としてコークス(又羽口から微粉炭を多量に送入する)、その他轉爐から出るからみ等の繰返物な



第 63 圖 銅製鍊工程



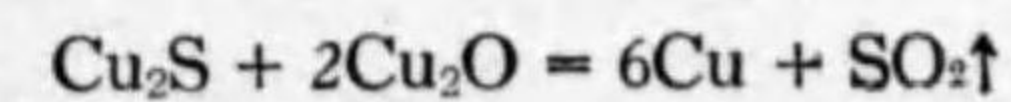
第 64 圖 熔鑛爐

どを調合して熔鑛爐に装入する。装入物割合の一例は塊鑛 26%, 粉鑛 6%, 燒結鑛 35%, 繰返物 20%, 融劑 13% で、燃料は装入物量に對してコークス 3%, 羽口微粉炭 4% である。

爐内の化學反應 爐内では羽口から吹き込んだ空気のために硫化鐵、燃料等が酸化發熱して高温となり、鑛石は熔融して珪石、鐵分その他装入物の大部分は珪酸鐵等の珪酸鹽類となる。これらの珪酸鹽はからみを形成し、銅と殘部の鐵分は硫化物のまゝかわとなつてからみと共に爐から流出して前床に溜まる。前床では、かわとからみは比重の差で分離し、かわは沈下してからみは上層に浮ぶ。かわは大體 $\alpha\text{Cu}_2\text{S} \cdot \gamma\text{FeS}$ なる成分を持ち、足尾の例では Cu 43%, Fe 27%, S 23%, Zn 1%, Pb 1%, Au 0.2 g/t, Ag 36 g/t である。からみの主成分は SiO_2 と FeO で少量の CaO を含む。からみを利用して煉瓦、セメントなどを造ることができるが、量が少いから重要ではない。

熔鑛爐ガス 熔鑛爐から出る煙の中には亞硫酸ガスの外、ときとして微粉狀の亞砒酸、セレン等があるから電氣收塵器でこれを回収した後、燒結機及び轉爐から來る亞硫酸ガスと共にペターゼンの塔式(45 頁)で硫酸の製造を行い且つ煙害を防止する。

(2) **轉爐製銅** かわから粗銅をつくるには普通には轉爐で行う。轉爐は上下に回轉して傾け得る爐であつて横型の太鼓又は樽狀のもの、もしくは縦型の徳利狀のものを用い、内面に耐火煉瓦を張り外部は鐵板で包む。この轉爐に熔融したかわを入れて空気を吹き込むと酸化作用のために温度が昇り、 FeS は FeO となつて爐壁又は添加する珪酸劑の SiO_2 と化合してからみを生ずるからこれを除去して Cu_2S を殘し、更に送風して Cu_2S を酸化させると直接 Cu と SO_2 になり、或は一旦 Cu_2O を生じて Cu_2S と反應して Cu と SO_2 を生ずるのである。



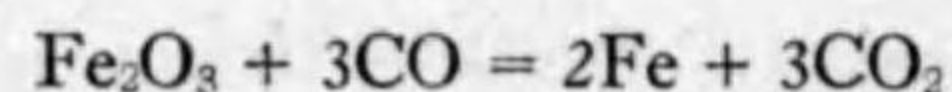
轉爐で生ずるからみは 2~5% の銅分を含んでいるから熔鑛爐に戻す。

4. 銅の電解精鍊 粗銅は銅の含有量が 98~99.5% であつて不純であるから電線等を造るに適しない。又粗銅の中に含まれている金銀を回収する必要がある。これらのために粗銅は電解精鍊を行うのである。それには粗銅を適当な形に鑄造して陽極とし、陰極には電氣銅の薄板を用いて硫酸銅溶液中で電解する。金銀等は陽極泥 (Anode slime) となつて沈澱する。

金銀の回収 陽極泥を少量の鉛と共に熱して鉛の中に溶かし、これを分銀爐に入れ熔融して空気を吹き當てると(灰吹法)、表面に鉛の酸化物を生ずるからこれを掻き出しつゝ送風を続けると鉛は全部酸化物となつて除去され、遂に金銀の小塊が得られる。これを板状に鑄造して陽極とし、純銀を陰極として硝酸銀の溶液中で電解して銀を得る。金泥は硝酸で洗い熔融して金の地金となし更に鹽化金の溶液中で電解精製する。

第4節 鐵の冶金

1. 製鐵の要領 鐵は酸化鐵を主成分とする褐鐵鑛、赤鐵鑛、磁鐵鑛等の鑛石をコークスで還元して造る。但し實際の還元作用にはコークスから生じた一酸化炭素があずかる。



製鐵を行うには、熔鑛爐または高爐と稱する極めて高大な圓筒形の爐の頂上から鑛石、コークス及び石灰石を交互に装入し、爐の下部から熱空気を吹き込むのである。すると酸化鐵は還元されて鐵となり熔融狀で爐の底に溜り、鑛石中の不純物(珪酸、アルミナ等)は石灰と化合して鑛滓となつて熔鐵の上に浮ぶ。鑛滓と熔鐵は時々各別に流し出し、原料は絶えず上部から装入し日夜間斷なく作業する。鑛滓はセメント製造などに用いられ、またコークス製造の副生物としてコールタール、硫安等が多量に生産される。これらは製鐵の附帶事業である。

2. 鐵鑛石 鐵鑛石としては褐鐵鑛 $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、赤鐵鑛 Fe_2O_3 、磁鐵鑛 Fe_3O_4 、菱鐵鑛 FeCO_3 等がある。鐵鑛石は多くの場合熔鑛爐に送る前に一旦焙燒するのがよい。焙燒を行うと水分、炭酸ガス、硫黄等が追い出され、また緻密な磁鐵鑛は多孔質となつて還元の容易な状態となる。又品位の低い赤鐵鑛等を富鐵とするにはコークス爐ガスなどを用いて還元焙燒を行い磁鐵鑛となして磁力選鑛を行えばよい。

なお砂鐵 (Fe_3O_4)、硫酸製造の副生物燒鐵 (Fe_2O_3) 等も製鐵原料となる。

3. 熔鑛爐 (Blast furnace) 熔鑛爐の大きさは直徑 4~8m、高さ 18~25m、鉄鐵製造能力 1日 180~1000t である。羽口 (はぐち) は熱風を送入する口で 10~12 個ある。熱風は圍繞管から支管によつて各羽口に送られる。鑛滓口は熔けた鑛滓を出す口で 2~3 個ある。

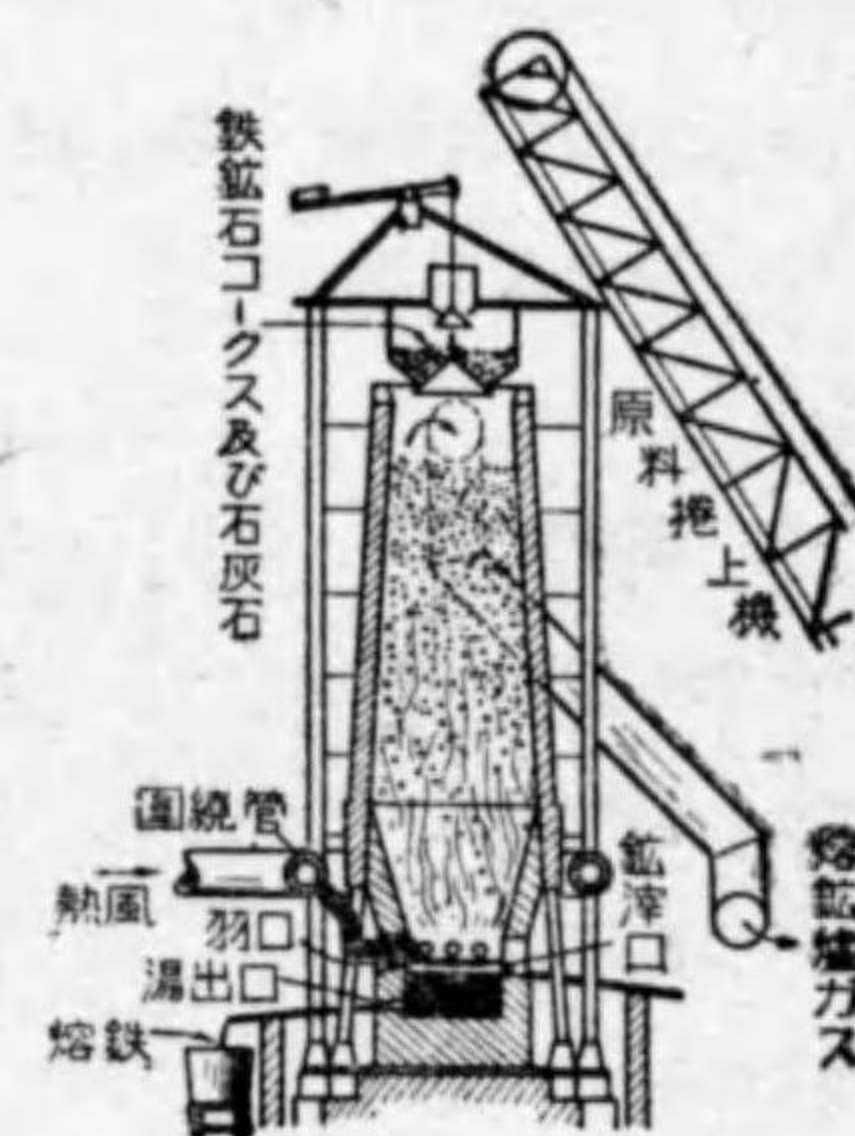
又湯出口は鑛滓口よりも下方にあつて熔鐵を流し出す口である。

装入物 熔鑛爐に装入する原料は鉄鐵 1t に対して大體鐵鑛石 2t、コークス 1t、石灰石 0.4t 位の割合であるが、普通はこの外に適量のマンガン鑛を加える。マンガン鑛は MnO_2 を含み還元されて鉄鐵中に入つて重要成分となる。またマンガンは酸素、硫黄等と化合し易いから脱酸素、脱硫黄の目的にも必要である。

4. 製鐵作業 大規模の製鐵所に於て鉄鋼一貫作業を行うには次の 6 大作業を行う。

- 1) 菱鐵鑛の焙燒のさき： $4\text{FeCO}_3 + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{CO}_2$
- 2) 還元焙燒： $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$

還元焙燒及び磁力選鑛によらず浮遊選鑛法によつて富鐵をなすこともできる。



第65圖 熔鑛爐

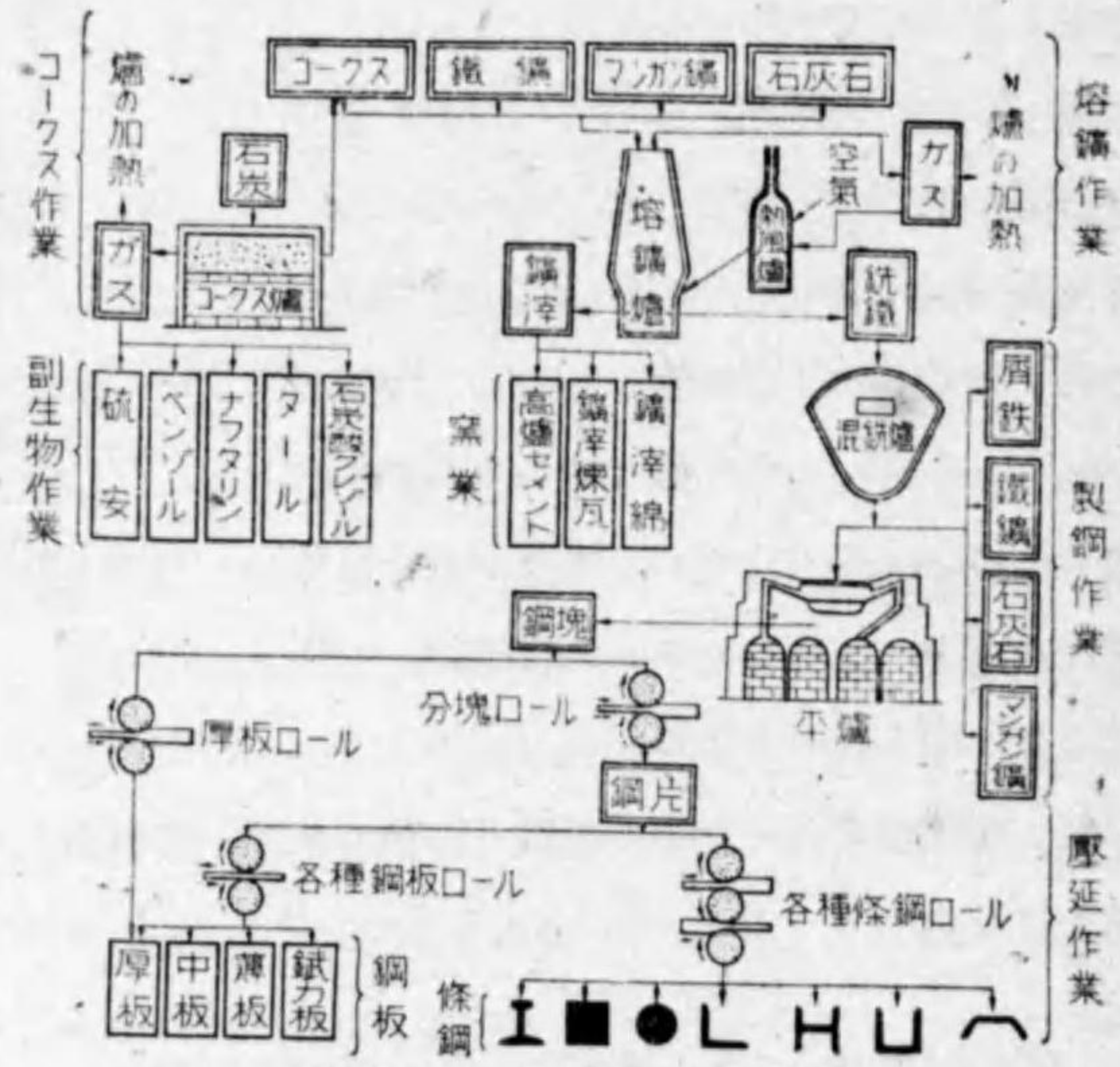
(1) 熔鑄作業 熔鑄爐を用いて鐵鑛石、コークス、石灰石及びマンガン鑛を原料として鉄鐵を生産する。副生物は鑛滓と熔鑄爐ガスとである。熔鑄爐ガスは一酸化炭素を含み熱風爐等の加熱用として利用する。

(2) 製鋼作業 熔鑄爐から出る熔鉄は一旦混鉄爐に貯え、質を均一優良ならしめて製鋼原料とする。製鋼作業に於ては鉄鐵を原料とし、副原料として屑鉄、石灰、マンガン鑛、鐵鑛等を必要に応じて用い、平爐または轉爐で製鋼し、鑄型に鑄込んで鋼塊にする。

(3) 壓延作業 赤熱の鋼塊を分塊ロールにかけ、ロールの間を往復させて鋼片となし、鋼片を條鋼ロールにかけて、レール、角鋼、丸鋼その他隨意の條鋼材を造り、また鋼板ロールにかけて各種鋼板となし、薄板に錫を引いてブリキ板を造る。

(4) コークス作業 鉄鐵 1t に對してコークス約 1t を要する。これはコークス爐で大規模に造る。

(5) 副生物作業 コークス製造の副生物として生ずるガスは各種の爐の加熱に用い、また副生アンモニアは硫安となし、タールは分溜してベンゾール、ナフタリン、石炭酸などを取り、その多くは染料會社等に賣却して染料にする。



第 66 圖 製鐵所作業系統圖

(6) 窯業 各種の耐火煉瓦、爐材等を製造し、又鑛滓を利用して鑛滓煉瓦、高爐セメントなどを製造する。

要するに製鐵所は綜合大化學工場の一つと考えることができる。

5. 鉄 鐵 鉄鐵 (Pig iron) は熔鑄爐から直接に得られる鐵で、2~4.5% の炭素及び少量の珪素、磷、硫黄等を含んだ不純な鐵である。硬くて脆いが、熔融し易いから鑄物に使われる。鉄鐵は鋼の原料として重要である。

鉄鐵の中で質が硬くて脆く鑄で削ることができないものを白鉄鐵 (White pig iron) と稱し、断面が銀白色で、含有炭素は鐵と化合状態にある。白鉄鐵は主として鋼の原料にする。質が比較的脆くなく、軟かで、鑄で削れるものを鼠鉄鐵 (Grey pig iron) と稱し、断面が鼠色で、黒鉛の結晶が地鐵の間に介在している。鼠鉄鐵は鑄物用とし又鋼の原料とする。この2種の鉄鐵は冷却速度や含有成分の相違等によつて生ずるものであつて、冶金技術者はいずれでも欲するものを造るのである。

6. 鋼

總説 鋼 (Steel) は鉄鐵から炭素の一部を除去して 1.7% 以下となしたものである。鉄鐵を平爐又は轉爐で溶かして不純物を除くと鋼が得られる。鋼は炭素含有量及び熱處理 (加熱温度と冷却速度の加減) によつて、硬さ、強さ、弾性等の物理的性質を隨意に變ずることができ、船舶、橋梁、建築等の材料を始め、レール、パネ、刃物その他日用の諸器具に至る迄百般の用途に用いられる。

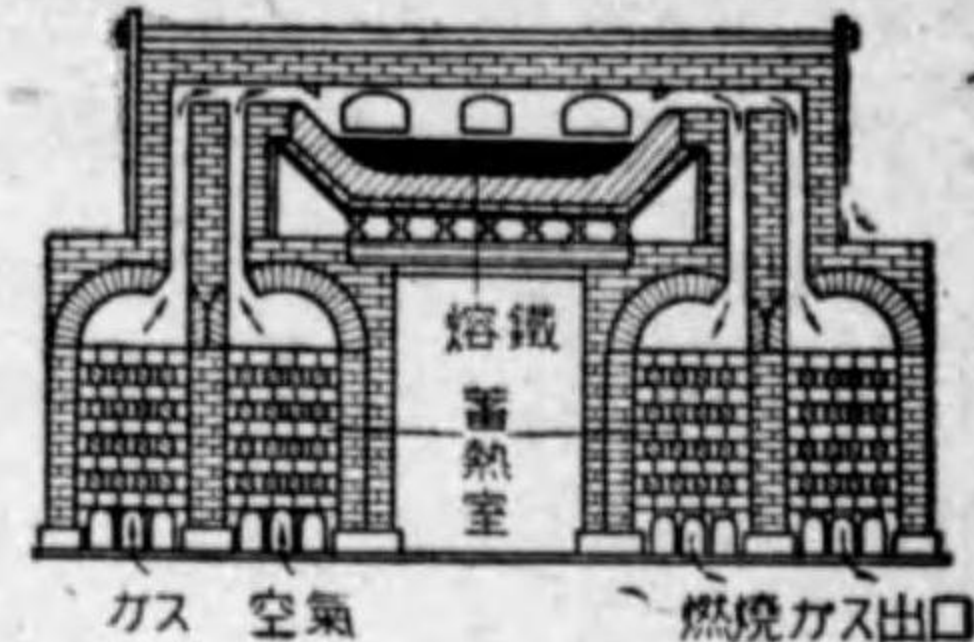
また鋼にニッケル、クロム、マンガン等を加えると、更に異つた性質の有用な金屬材料が得られる。これらを特殊鋼または合金鋼という。

鋼の製造法 鋼の製造法には (1) 平爐法、(2) 轉爐法、(3) 電氣爐法、(4) るつぽ法の4種がある。

(1) 平爐製鋼法 シーメンス-マルチン法 (Siemens and Martin process)

ともいう。燃料を要するが優良な鋼が得られるので我が國では殆ど全部平爐法を行つている。燃料としては發生爐ガス、コークス爐ガス、熔鐵爐ガス等を使用する。

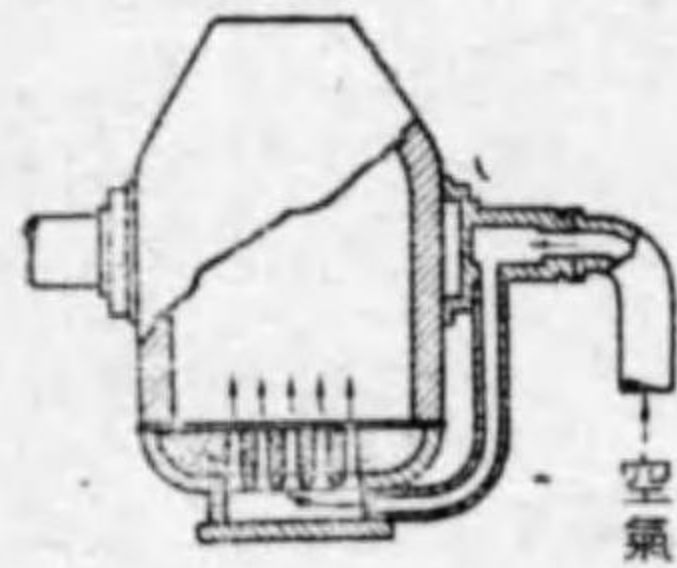
平爐の爐床及び爐壁には珪石煉瓦及び珪砂を用いたもの(酸性平爐)と、マグネサイト煉瓦及びドロマイトを用いたもの(鹽基性平爐)とある。



第67圖 平 爐

製鋼を行うには銑鐵を平爐に入れ、必要に応じて屑鐵(又は鐵鑛石)、石灰石(鹽基性法)、マンガン鑛等を添加して加熱熔融すると不純物が酸化されてガスとなり或は添加物と化合して鋼滓となつて除かれ、茲に鋼が得られる。

(2) 轉爐製鋼法 石灰を用いない酸性法(ベッセマ法 Bessemer process)



第68圖 轉 爐

と、石灰を用いる鹽基性法(トーマス法)とある。熔銑を轉爐に入れ底部から空氣を送入し不純物を酸化してガス及び鋼滓となし、或は石灰を用い不純物と化合させて除去すると鋼が得られる。轉爐法では酸化熱が強いから燃料を必要としない。又鹽基性法により含磷銑鐵を製鋼すればトーマス燐肥が副生される。(68頁)

(3) 電氣製鋼法 電氣爐で強熱して鋼を製する方法で、ニッケル鋼、クロム鋼等の特殊鋼(合金鋼)や高級鋼の製造に行われる。

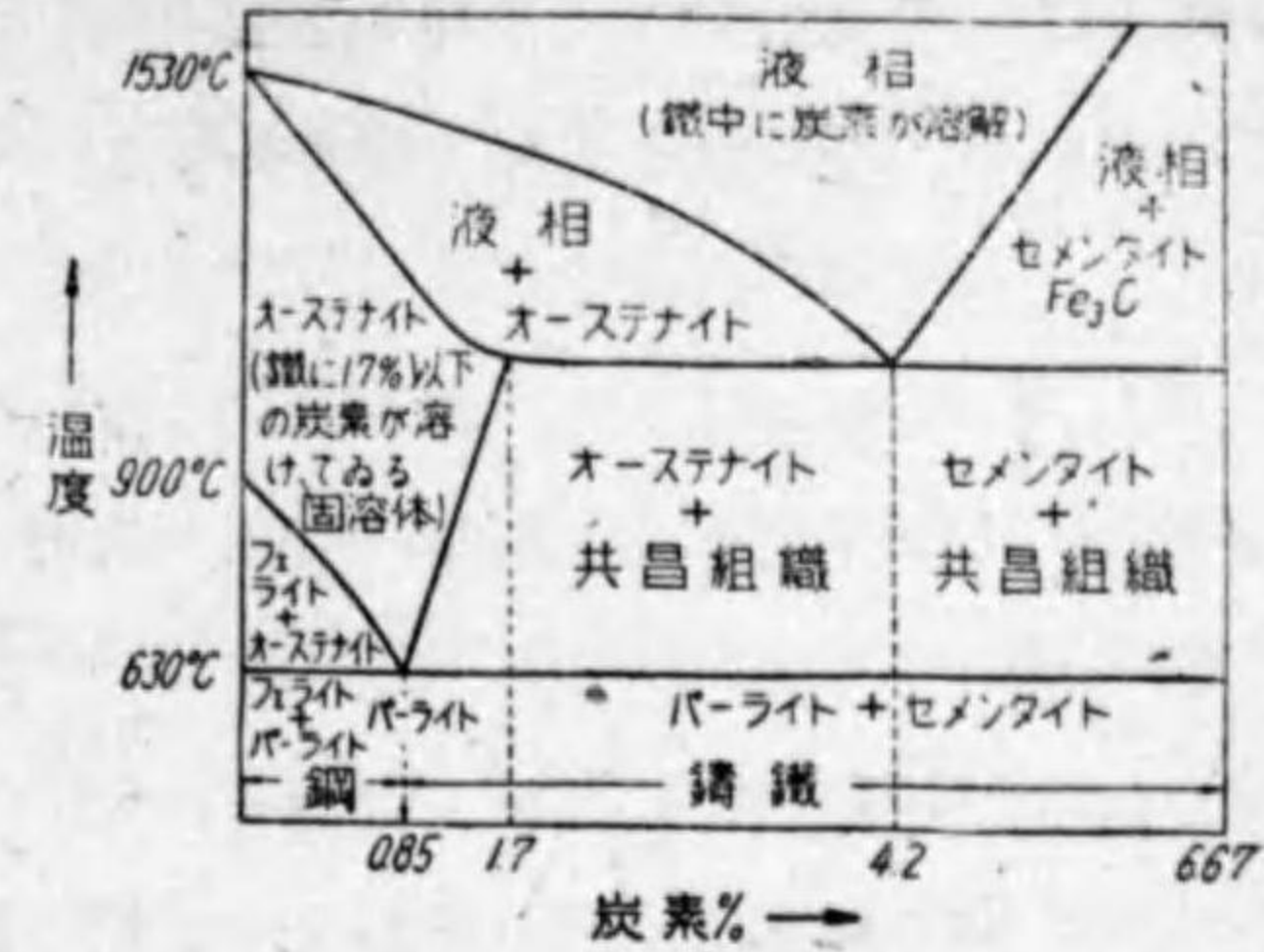
(4) るつば製鋼法 るつばで加熱熔融して造る製鋼法で、特別優秀なる及物鋼やその他の材料を造るときに行われる。

鋼の熱處理 金属は熱處理を行うと内部組織が變化して性質が種々に變る。¹⁾ 熱處理は、(1) 燒鈍、(2) 燒入、(3) 燒戻の三つに分けられる。

1) 金属の組織、状態圖等に関しては 123 頁参照。

(1) 燒鈍 或温度(800~900°C)まで加熱して急冷すること。高炭素鋼の材質を柔軟にして切削等を容易にする場合に行われる。

(2) 燒入 適度の温度(1,000°C位)に加熱して水中又は油中に入れて急冷すること。鋼を燒入すると内部組織がマルテンサイト組織となり大いに硬度を増す。マルテンサイト組織はオーステナイトからパーライトに變化する第1階段で、針狀組織を有する。



第69圖 鐵-炭素系の状態圖

(3) 燒戻 鋼は燒入したまゝでは硬度は高いが靱性に乏しいから、これを 250~300°C 位に熱するとマルテンサイトの一部がトルースタイトに變化し、硬度は幾分減少するが靱性を増加する。これを鋼の燒戻という。トルースタイトは微細なるセメンタイト(Fe₃C)の粒子が分離した組織で、マルテンサイトより柔かく、且つ靱性を有する。鋼を 350°C 位で燒戻するとソルバイト組織となり、弾性限界の高い靱性に富んだものとなり、構造物材料に最も適するものとなる。燒入、燒戻をなしてソルバイト組織を得ることを狹義に熱處理と稱し、また調質とも稱している。ソルバイト組織は分離したセメンタイトの粒子が集合してトルースタイトの場合よりも大きな粒子となっているものである。

第5節 亞鉛・鉛・錫

1. 亞鉛

總説 亞鉛はトタン板、諸種の合金等に用いられ、又亞鉛華等の顔料製造に用いられる。亞鉛を造るには閃亜鉛鑛(ZnS)を燒いて酸化亞鉛となし、これを粉炭で還元するか、又は硫酸に溶して電解して造る。

亞鉛の製造 (1) 多く乾式で行うが、(2) 濕式(電解法)も行われる。

(1) 乾式法 鑛石をマッフル爐で酸化焙燒して酸化亞鉛となし、發生する亞硫酸ガスは硫酸製造に利用する。次に酸化亞鉛に無煙炭の粉末を加えて耐火粘土製の水平圓筒型レトルトに入れ、これを約 1,400°C に強熱すると

酸化亜鉛が還元されると同時に蒸氣となつて溜出する。これをレトルトの前方先端に取りつけた耐火粘土製の凝縮管に導いて凝縮させると亜鉛が得られる。

(2) 濕式法(電解法) 酸化亜鉛を硫酸に溶かし、鉛を陽極とし亜鉛薄板を陰極として電解すると陰極に亜鉛を析出し、陽極に酸素を發生する。

2. 鉛

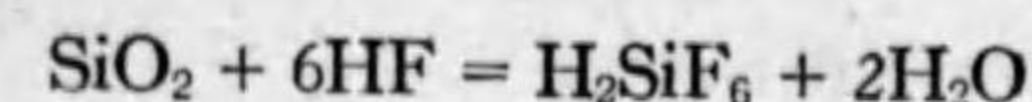
總説 鉛は鉛管、鉛板、鉛箔となし、又活字金、ハンダ、フューズ等の合金に用いられ、又鉛白、鉛丹等の顔料の製造に用いられる。更に鉛は蓄電池の製造に極めて重要なものである。

鉛を製造するには(1)方鉛礦(PbS)を焼いて一酸化鉛(PbO)となし、(2)これをコークスで還元して粗鉛を製し、(3)これを珪弗化水素酸 H_2SiF_6 の鉛鹽溶液中で電解精製して純鉛を造り、(4)更にまた金銀等の副生物を回収する。

(1) 鉛の鑛石 方鉛礦は閃亜鉛礦、黄鐵礦、黄銅礦などに随伴し常に多少の金銀を含むものである。よつて鉛の製錬に於ては金銀を副生する。採掘した鑛石は普通に浮游選礦を行つて亜鉛礦、黄鐵礦などを分離して方鉛礦を集める。

(2) 鉛の製錬 先ず粉末鑛石に石灰石を混ぜて焼結して酸化鉛となし、次に銅製錬の場合と同様な熔鑛爐を用い、鑛石、コークス及び融劑として石灰石、鐵礦、珪酸質の金銀鑛等を装入して羽口から空氣を送つて粗鉛を製する。これらの作業は銅製錬の場合とほぼ同様である。

(3) 粗鉛の精製 粗鉛は砒素、アンチモン、鐵等を含み又原料中の金銀は全部鉛に吸収されてくる。粗鉛の精製法には乾式法もあるが、我が國では多く電解法が行われている。電解液は珪弗化水素酸鉛の溶液であつて次のようにして調製する。即ち17.5%の弗化水素溶液に石英の粉末を加えて飽和させ、



得られる珪弗化水素酸の溶液に鉛を溶解して用いる。この溶液を用いて粗鉛板を陽極とし、純鉛の原板を陰極として電解すると陰極に鉛が析出し、金銀等は陽極泥となつて沈澱する。

(4) 陽極泥の處理 陽極泥は別に鉛に熔かし、灰吹法で分銀を行い、更に金銀を分離する。(112頁銅の電解精鍊参照)

3. 錫 錫は錫石(SnO_2)をコークスで還元して造る。錫は錫箔となし、又ブリキ板その他諸種の合金に使用する。錫の主要な資源地はマレー、南米、蘭領印度等である。

錫はまたブリキ屑から電解法で回収できる。即ちブリキ屑を陽極とし鐵板を陰極とし苛性ソーダの溶液中で電解すると粉泥狀の錫が沈澱する。

第6節 クロム・マンガン・ニッケル

1. クロム クロムはクロム鋼等の合金を造るに極めて重要である。

クロムを造るにはクロム鐵礦($Cr_2O_3 \cdot FeO$)を原料として(1)先ず酸化クロム Cr_2O_3 を製出し、(2)次にこれを電氣爐により炭素で還元するか、(3)又はテルミット法³⁾によりアルミニウムで還元する。(4)又クロムは鹽化第一クロム等のクロム鹽の溶液を電解して析出させることもできる。これはクロムメッキに應用する。

2. マンガン 二酸化マンガンを主成分とする軟マンガン鑛又は硬マンガン鑛を選礦して鑛石のまゝで電池の製造、ガラスの脱色劑、着色劑、鐵鋼製造の脱酸、脱硫劑等として用いる。又テルミット法に依り二酸化マンガンを

1) クロム鐵礦から重クロム酸ソーダを造り(140頁)、これに硫黄を加えて熔融し水で浸出すれば酸化クロムが残留する。 $Na_2Cr_2O_7 + S = Na_2SO_4 + Cr_2O_3$

2) テルミット法(Alumino-thermic process) 酸化金屬粉末とAl粉末の混合物に點火するとAlが酸化金屬の酸素を奪つて金屬を遊離する。Cr, Mn, Co等の酸化物を還元するのに應用する。 $Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$

アルミニウムで還元すればマンガンが得られる。

3. ニッケル ニッケルはニクロム、ニッケル鋼、18-8クロムニッケル鋼等の合金に使用され、工業上極めて貴重な金属であるが、世界のニッケルは殆ど大部分カナダに依存している状態である。ニッケル資源の探索は甚だ大切である。

ニッケルの製錬 含ニッケル磁硫鐵を銅製錬と同様に焙焼爐と轉爐で製錬して銅をニッケルを含むベセマー鍍 (Bessemer matte) を得、これを原料として (1) 酸化及び還元によつて精製して直接にモネルメタル (Ni67%, Cu28%, Fe, Mn 等 5%) を製し、(2) 或は硫化ソーダと共に熔融して熔融液の比重の差によつて硫化銅 Cu_2S を上層として分け、下層の硫化ニッケル Ni_3S_2 を取つて酸化及び還元によつてニッケルを得、これを必要に応じて電解精製し、(3) 或はベセマー鍍から直接濕式電解法によつて電氣ニッケルを製し、(4) 或はベセマー鍍から大部分の銅を去つた粗ニッケルの粉末に $50\sim 100^\circ\text{C}$ で一酸化炭素を作用させてニッケルカーボニル $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (沸點 43°C) を揮發させ、これを 180°C で加熱分解して純ニッケル (モンドニッケル) を製する。

第7節 アルミニウム・マグネシウム

1. アルミニウム製造の要領 アルミニウムは普通にはボーキサイト (Bauxite) と稱する鐵石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を原料とし、(1) これを化学的に精製して純アルミナを造り、(2) これを熔融した氷晶石 (Cryolite, $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$) に熔かし、炭素棒を陽極として電解して製造する。

2. アルミニウム製造の重要條件

(1) 純アルミナの必要 アルミニウムは金属材料としては純粋なものが望ましい。然るに金属アルミニウムの電解精製等は困難であるからその原料たるアルミナが純粋でなければならぬ。

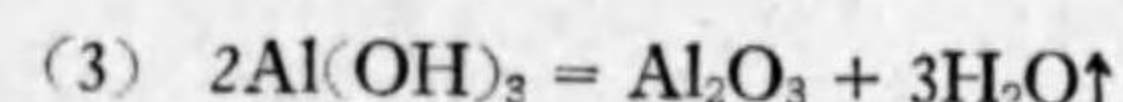
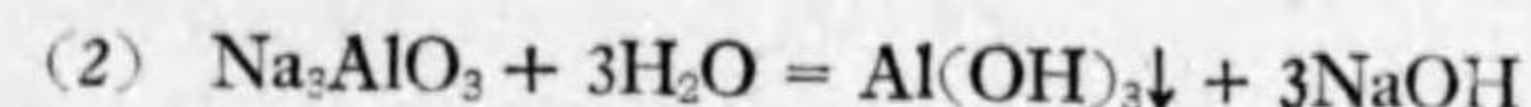
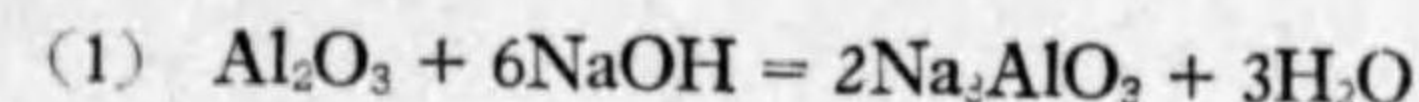
(2) 豊富なる電力の必要 アルミナを電解するとき製品 1t に付 25,000 キロワット時という大電力を消費する。これは化学工業中隨一である。

(3) その他 多量の炭素極 (Al 1t に付炭素約 1t)、及び純良な氷晶石

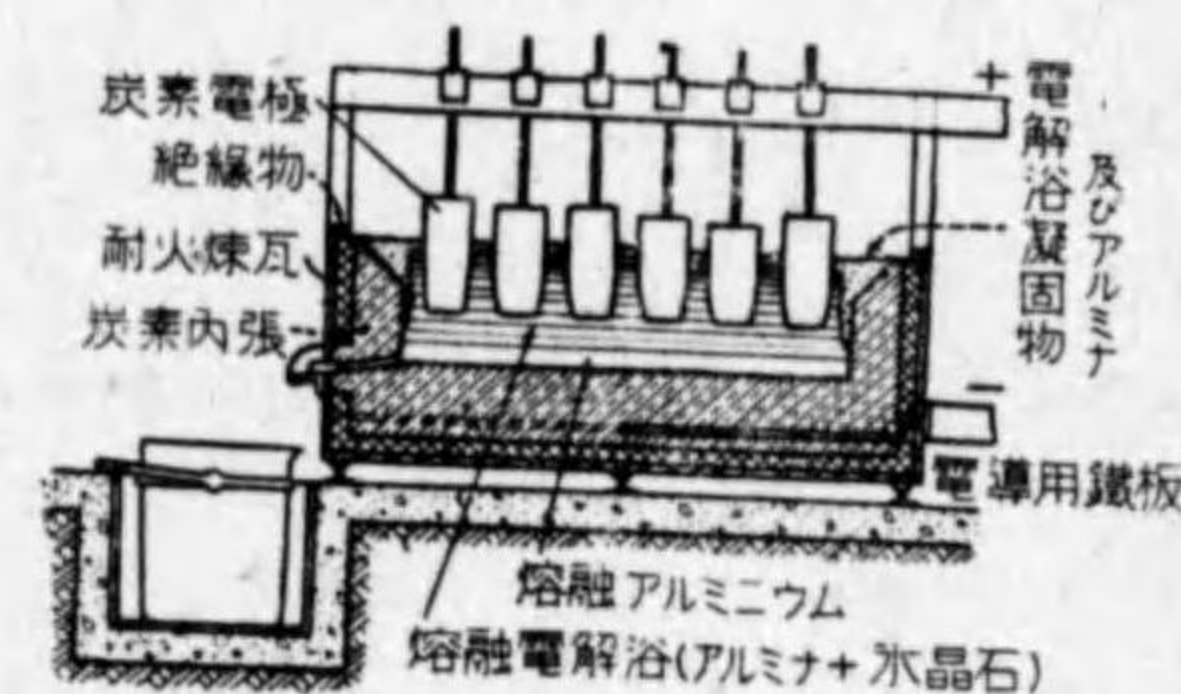
等を必要とする。

3. ボーキサイトから純アルミナの製造

バイヤー法 (Baeyer process) 最も廣く行われる方法であつて、(1) ボーキサイトを焼いた後苛性ソーダ溶液で煮てアルミナをアルミン酸ソーダとなして抽出し、(2) 酸化鐵、珪酸等不溶の不純物を濾別した濾液を水で薄め、結晶性の水酸化アルミニウムを種子として加えると、それが刺戟となつてアルミン酸ソーダから生ずる水酸化アルミニウムが結晶状の濾し易い小粒となつて析出する。(3) これを濾別して焼けば純アルミナが得られる。濾液は苛性ソーダを含むから煮詰めて反復使用する。

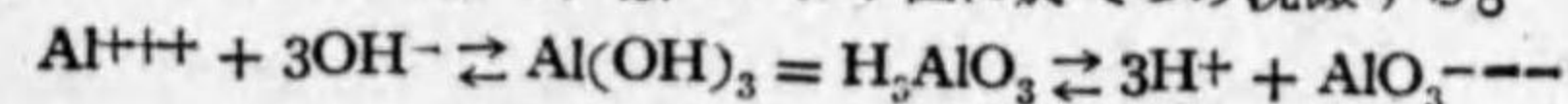


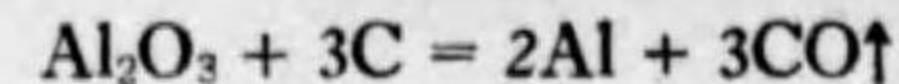
4. アルミナの電解 炭素煉瓦で敷き詰めた電解槽に氷晶石 (融劑) とアルミナを入れ、鐵棒を陰極とし、炭素棒を陽極とし、6v, 15,000 amp 位の電源を用いて 1000°C 以上で電解すると陽極では Al_2O_3 の O が放電すると同時に炭素極に作用して CO 及び CO_2 を生じ、陰極では Al が放電して熔融状のアルミニウムを生ずるからこれを槽外に流出させる。結局物質變化のみの點から見ると反應は大體次のように進行して炭素極は盛に消費されて行くのである。



第70圖 アルミニウム電解槽

1) $\text{Al}(\text{OH})_3$ は普通は糊状の濾し難い沈澱である。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ は兩性物質であつて酸にも強アルカリにも溶け、微アルカリ性に於てのみ沈澱する。





5. **ボーキサイト以外の原料** 我が國ではボーキサイトを産出しないから他の原料から純アルミナを製造してこれからアルミニウムを造る研究がある。ボーキサイト以外の原料でアルミニウムの製造に用いられるものをあげると次のようなものがある。

(1) **明礬石** $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$ これを硫酸で処理して硫酸カリを分離し、アルミナを製する。

(2) **礬土頁岩** ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 礬土頁岩にコークス、鐵鱗等を加えて電氣爐で熔融し、珪酸を珪素鐵となして下層に沈め、上層のアルミナを分離する。また礬土頁岩に炭酸ソーダと石灰を加えて焙焼した後苛性ソーダ溶液でアルミン酸ソーダを抽出してアルミナを製する。

(3) **磷酸礬土鱗** (主として Al_2O_3 , P_2O_5 , SiO_2 を含む) これを硫酸で分解した後アンモニアで処理してアルミナを製し硫磷安を副生する。

(4) **霞石** ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ の組成) これを石灰石と共に焙焼してアルカリ抽出を行い、得たるアルミン酸ソーダ溶液に炭酸ガスを通じて水酸化アルミニウムを沈澱させ、濾液から炭酸カリ等を副生する。

(5) **粘土** ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 粘土を焼いて硫酸で処理して硫酸アルミニウムを溶出し、これにアンモニアを作用させて水酸化アルミニウムを得ると同時に硫安を副生する。

6. マグネシウム

用途 マグネシウムはアルミニウムよりも軽く、エレクトロン等の輕合金となして航空機材料やその他に用いられる。但し錆び易いのが缺點である。

資源 マグネシウムは(1)岩鹽礦床に産する鹽化物、(2)食鹽製造の副生鹽化マグネシウム(苦汁)、(3)マグネサイト(MgCO_3)等を原料として電解法によつて造られる。

製造 普通は無水鹽化マグネシウムと食鹽との混合熔融鹽を電解して造る。又マグネシア(MgO)を非化物融劑に溶かして電解することもできる。マグネシウムは 600°C 位で減壓蒸溜して精製することができ、これにより品位 99.99% のものが得られる。

第8節 合金

1. **總説** 2種以上の金屬を加え合せて合金にすると屢々元の成分金屬のいずれにも求められない有用な性質を持つたものが得られる。これを應用して各種の實用に適する材料を造るのが合金の目的である。

2. **合金の性質** 金屬を合金となすことによつて性質が變化する工合は色々あるが、一般に就いて見れば次のようになる。

- (1) 融點が低くなる。(ローズ合金等の易融合金を得るのに應用する)
- (2) 硬度が増す。(金、銀に銅を加え、銅にマンガンを加える等)
- (3) 色澤が變る。(ホワイトゴールド等の裝飾用合金に應用する)
- (4) 電氣抵抗が増す。(送電線には純銅、電熱線にはニクロム等)
- (5) ときとして韌性を増す。(特殊鋼、輕合金等の強靱な材料を得る)
- (6) ときとして耐蝕性を増す。(珪素鐵、不銹鋼、18-8 不銹鋼等)

3. 合金の組織

合金の性質變化 合金の性質は(1)成分金屬の種類と配合割合によつて變化するのは勿論であるが、(2)同一成分の合金でもその組織即ち内部構造の變化によつて著しく性質の變化を來たすものである。

組織の變化 合金の組織は(1)成分金屬間の親和力と、(2)合金の物理的處理とによつて變化を來たす。そして成分金屬間の親和力の大小によつて合金の組織に次の3種の場合が起る。

(1) **混合** 成分金屬が單に粗く混合している組織の場合にはその合金は性質の變化少く、成分金屬の平均的中間の性質を持つ。

(2) 溶解 成分金属が分子状で混合し、完全に溶解し合つて固溶體を造り、一樣な組織となつている場合には總ての性質が著しく變化する。

(3) 化合 成分金属が化合物を造るときは硬くて脆いものとなる。

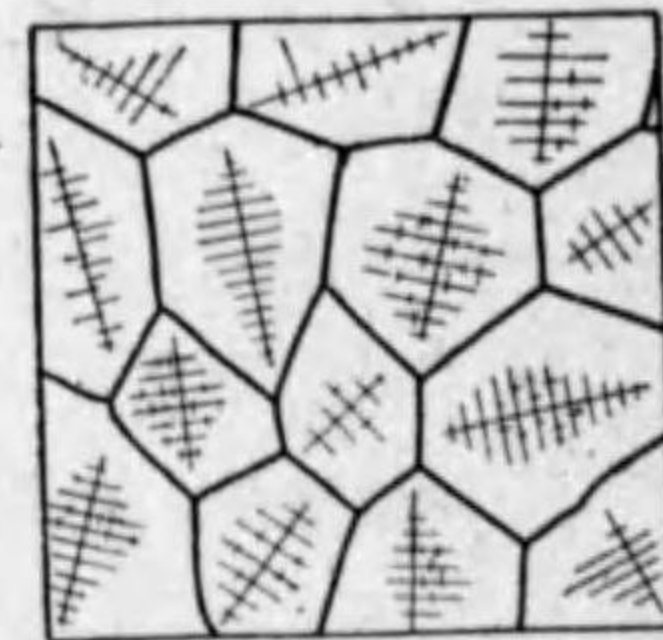
また合金の組織は次のような物理的處理によつて變化を來たし、従つて合金の性質が著しく變つてくる。

(a) 熱處理 加熱、冷却等の熱處理即ち焼入、焼戻、焼鈍等によつて合金の組織が變化する。

(b) 機械的加工 鍛錬、壓延、線引等の加工によつて組織が變化する。

金相學 (Metallography) 金属の組織、融點の變化、相律、その他金属の物理的、化學的性質などを研究する學術を金相學と稱する。金相學に於ては顯微鏡觀察、X線觀察その他種々の物理的、化學的手段を用いて研究する。金属の顯微鏡觀察を行うには試験片の表面を磨いて酸で少しく腐蝕させた後、反射光線で觀察する。

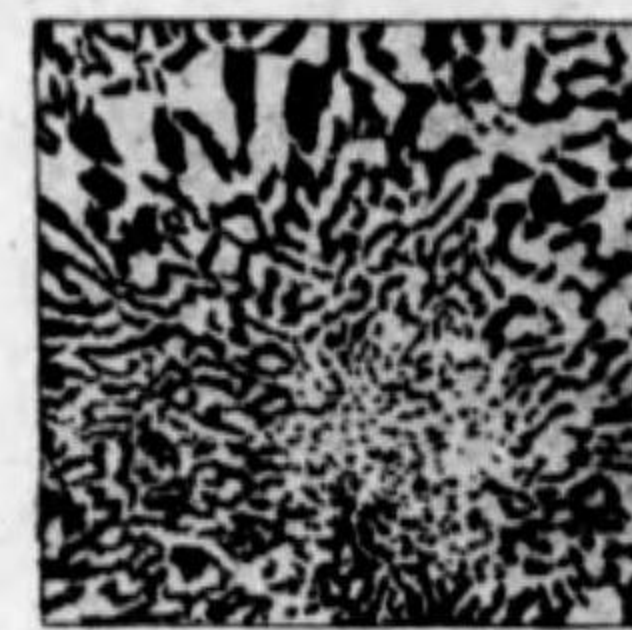
純金属の顯微鏡組織 熔融金属を冷却し凝固點に達するに結晶核を生じ、結晶が樹枝状に發達し、枝が衝突して境界線を生じ、全體が蕨状の多邊形組織即ち粒状組織となる。この組織は合金の場合に特定の相が品出する場合にも同様である。(第71圖参照)



第71圖 結晶粒と境界線

二元合金の狀態圖 2種の成分のみより成る合金には次の3つの場合がある。

(1) 二種金属が全く溶け合はぬ場合 (Pb-Ag; Pb-Sb) この場合は恰も食鹽水を冷却するときと同様になる(水と食鹽は全く溶け合わない)。合金の組成を次第に變化してこれを横軸に取り、各組成に於ける凝固點を縦軸に取つて曲線を描くと平衡圖即ち合金の狀態圖が得られる(73圖参照)。兩成分が一定温度で、一定の混合物となつて品出凝固する温度を共晶點 (Eutectic point) と稱し、このとき品出する一定混合物を共晶という。例えば第73圖に於て鉛 87% アンチモン 13% の合金は共晶であつてその共晶點は 246°C である。



第72圖 鉛と錫の合金の共晶

(2) 二種金属が完全に溶け合う場合 (Ni-Cu; Au-Pt) この場合は共晶を造らず常に固溶體を生成し、均一な多邊形組織となる。そしてこの場合の狀態圖は曲線に折

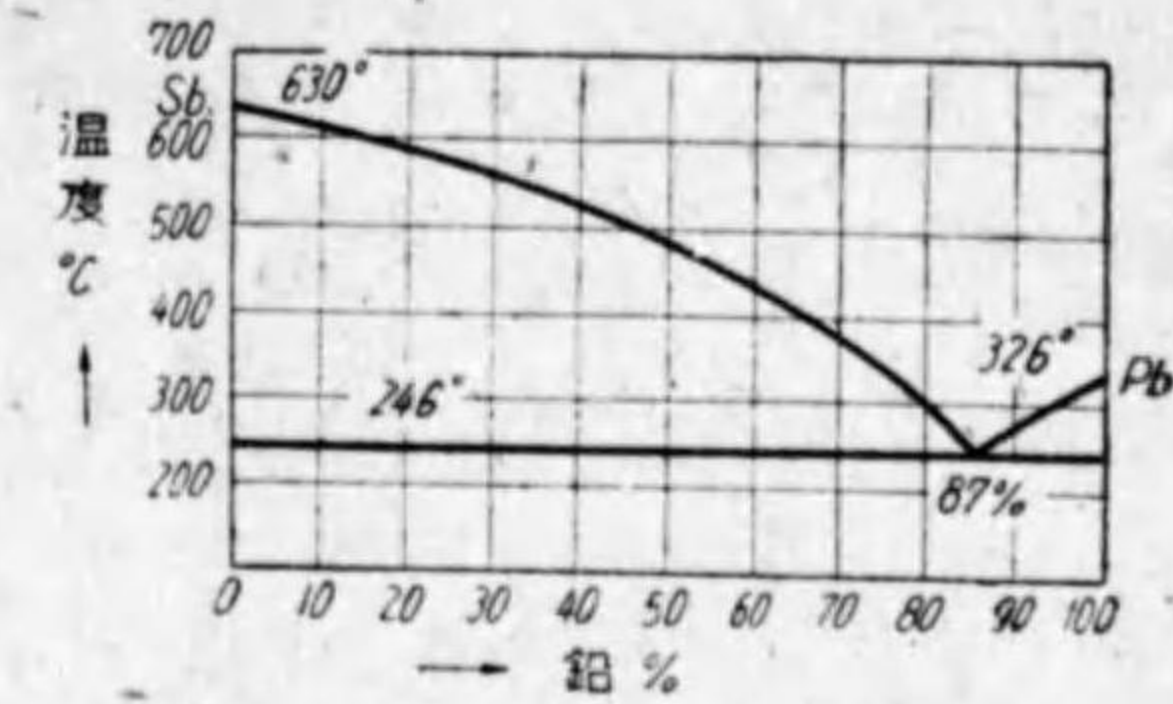
れ目を生ぜず滑らかな曲線となる。

(3) 二種金属が互に一部分溶け合う場合 (Cu-Ag; Pb-Bi) この場合は各種の固溶體及び共晶を生成し、その狀態圖は複雑となる。(117頁, 69圖)

4. 主なる合金 主なる合金を

あげると第9表の如くである。

但し本表には第1表 (7, 8 頁)



第73圖 鉛-アンチモン合金の狀態圖

に掲げた合金は省略してあるから同表を合せて参照せられたい。

第9表 合金の表 (7, 8 頁参照)

合金名稱	成分とその割合	特性	用途
トムバック	Cu 92~80, Zn 8~20	黄金色, 美觀	金ボタン用 金箔代用品
洋銀	Cu 60, Zn 23, Ni 17	灰白色, 錆び難い	器裝飾用品
コンスタンタン	Cu 55~60, Ni 45~40	電気抵抗大 電熱効果大	高温計の熱電對
マンガニン	Cu 70~85, Mn 12~25, Ni 2~5	電気抵抗が大で 抵抗は温度によつて變化しない	精密器械用の抵抗線
ニクロム	Ni 60, Cr 12, Fe 26, Mn 2	電気抵抗大で, 高温に耐える	電熱器用の抵抗線
バビットメタル	Sn 80~90, Cu 3~10, Sb 5~15	摩擦少く, 摩擦が少い	軸受合金
ハンダ	Pb 70~30, Sn 30~70	融け易くて, 硬い	金属の接合
活字金	Pb 50~60, Sb 25~30, Sn 5~25	融け易く, 鑄造が鮮明で, 硬い	活字, 鉛版
ローズ合金	Pb 32, Sn 16, Bi 52	融け易い 融點 94°	防火安全装置, フューズ
ウッド合金	Pb 27, Sn 13, Bi 50, Cd 10	融け易い 融點 65°	同上
デュラルミン	Al 95, Cu 4, Mg 0.5, Mn 0.5	軽くて, 強靱 比重 2.8	航空機 自動車用具

合金名稱	成分とその割合	特 性	用 途
超デュラルミン	Al 93.8, Cu 4, Mg 1.5, Mn 0.5, Si 0.2	同上 一層強靱	航 空 機
航 研 S S D	Al 合金, Cu 2.5, Mg 2, Zn 6~8, Mn 0.8~1.5其他	同上 一層強靱	同 上
エレクトロン	Mg 93, Al 6, Zn 1	軽くて, 強靱 比重 1.8	同 上
ニッケル鋼	Ni 3.5% を含む鋼	硬くて, 強靱	レール, 車軸, 甲鐵板など
M K 磁石鋼	Ni 15~30, Al 7~15を含む鋼	強 磁 性	永久磁石
新 K S 鋼	Co 60 以下 Ni 5~30, Ti 5~30 を含む鋼	強 磁 性	永久磁石
高 速 度 鋼	W 12~20%, Cr 3~5% を含む鋼	熱せられても 硬さを減じない	高速度で鐵を切る 工具

第9節 鍍 金

1. 總 說 金屬の表面を異種金屬の薄層で被覆することを鍍金(Plating; Gilding)と稱し, 美觀と耐久力とを與える目的で盛に行われている。

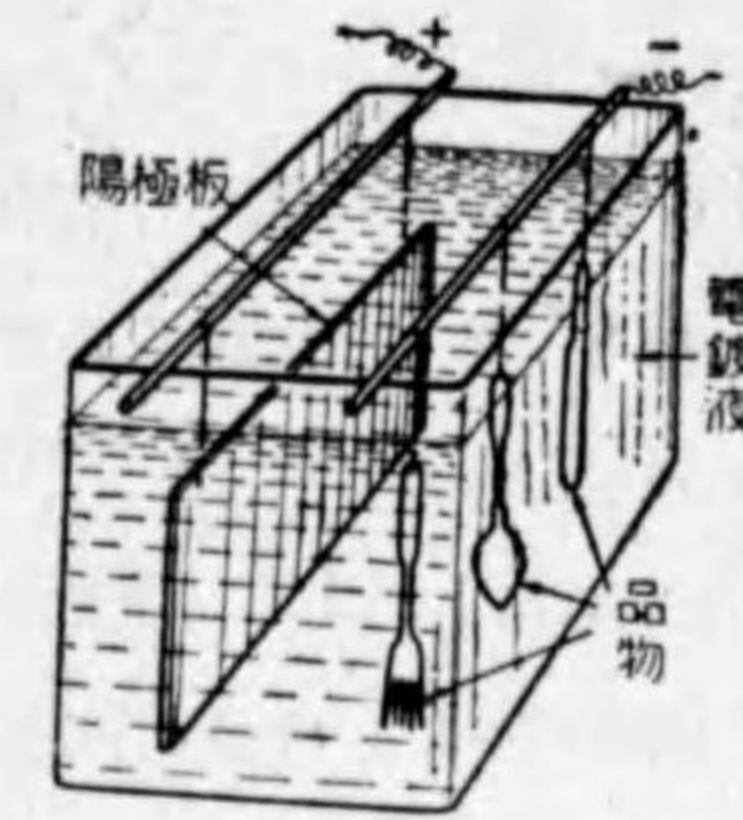
2. 鍍金の目的 鍍金の目的としては(1)美觀を主とするものに金メッキ及び銀メッキがあり,(2)美觀と同時に耐蝕性となすものにニッケルメッキ, クロムメッキ, 錫引, 亜鉛引等があり,(3)耐蝕性のみを目的とするものに鉛メッキ, カドミウムメッキ等がある。(4)又摩擦に對する抵抗性を目的とするものには印刷版面のクロムメッキ等がある。

3. 電 鍍 鐵板に亜鉛を引いてトタンを造り, 錫を引いてブリキを造る場合などは熔融した亜鉛又は錫に鐵板を浸して鍍金することができる。しかし他の多くの場合には電解を應用して鍍金するのであつて, これを電鍍または普通にメッキ(Electroplating, Galvanising)と稱している。

4. 電鍍の特徴 電鍍の特徴は次のようである。(1)鍍金面が美しいこと。(2)高温處理を行う必要が無いこと。即ち融點の高い金屬を低温で容易

に鍍金することができる。(3)鍍金層の厚さを容易に且つ精密に調節することができる。

5. 電鍍の要領 甲の金屬を乙にメッキするには, 甲を陽極とし, 乙を陰極として, 兩極を甲金屬の鹽の水溶液(電鍍液)に浸して電流を通すればよい。すると甲は溶液中に溶出して乙の表面に析着する。



第74圖 鍍金の仕方

6. 電鍍に必要な要件

(1) 電鍍層と素地の結着 電鍍層は素地に強く結着する必要がある。そのためには素地面に銹や油類が附着してはならない。又空氣の薄層が存すると鍍金が剥がれ易い。故に鍍金を行う前に素地を清淨にする必要がある。即ち(1)先ず砂吹き, 金屬線のブラシ等で荒磨きし,(2)次に本磨きを行い,(3)熱アルカリ液で洗滌して油類を除き,(4)硝酸, 鹽酸, 硫酸等の酸で銹を去り,(5)これをよく水洗して電鍍液中に入れる。

又ときとしては素地金屬を稀硫酸中に浸し, これを陰極として暫時電解を行うと表面の酸化物は還元され, 清淨の目的を達することができる。

鐵にニッケル鍍金を行う場合には結着力が充分でないために剥がれ易い。このとき先ず鐵に銅又は黃銅を鍍金し, 次いでニッケル鍍金を行うと良結果が得られる。これは鍍金の境界面に合金を生成するために良く結着するものと考えられる。

(2) 電鍍層の緻密度 メッキの厚さは 0.0001~0.01 mm の程度である。結晶粒の細かい平滑緻密な電鍍層を得るためには電解液に屢々金屬の錯鹽を用い, 又ゼラチン等のコロイド質を添加する。

7. 各種の電鍍法

(1) 金メッキ 鹽化金の溶液に過剰の青化カリを加えるか, 又は鹽化金の

溶液にアンモニアを加えて生ずる沈澱を青化カリに溶かす。液中には金青化カリ $\text{KAu}(\text{CN})_2$ が生成する。これを $60\sim 80^\circ\text{C}$ で $0.1\sim 1.0 \text{ amp/dm}^2$ の電流で電解する。陽極には純金板又は黒鉛を用いる。

(2) 銀メッキ 鹽化銀又は青化銀を青化ソーダの液に溶かすと銀青化ソーダ $\text{NaAg}(\text{CN})_2$ を生ずる。これを常温で、 0.3 amp/dm^2 の電流で電解する。この場合に少量の二硫化炭素を加えると美しい鍍面が得られる。

(3) 銅メッキ 硫酸銅の溶液では鐵、亞鉛などには電鍍し難い。銅鹽に青化ソーダを加えて銅の醋鹽 $\text{NaCu}(\text{CN})_2$ 又は $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_4$ を生成させて用いる。この液はニッケル又は銀をメッキする場合の中間層の銅鍍などに用いられる。

(4) 眞鍮メッキ これも結着力を増させるための中間層鍍に用いる。浴には銅及び亞鉛の混合青化鹽を用いる。

(5) ニッケルメッキ 硫酸ニッケルを主成分とし、鹽化物、硫酸鹽、硼酸等を少量添加し、加温して電解する。

(6) クロムメッキ 酸化クロムと硫酸を用い、浴中で重クロム酸を生成させる。電解により重クロム酸が還元されて硫酸クロムを生じ、浴が綠色となつて良好な電鍍ができる。

(7) 鉛メッキ 硫酸に対する耐蝕性を附與させるために行¹⁾う。酸化鉛に弗化水素、硼酸、ゼラチン等を加えて電鍍液にする。

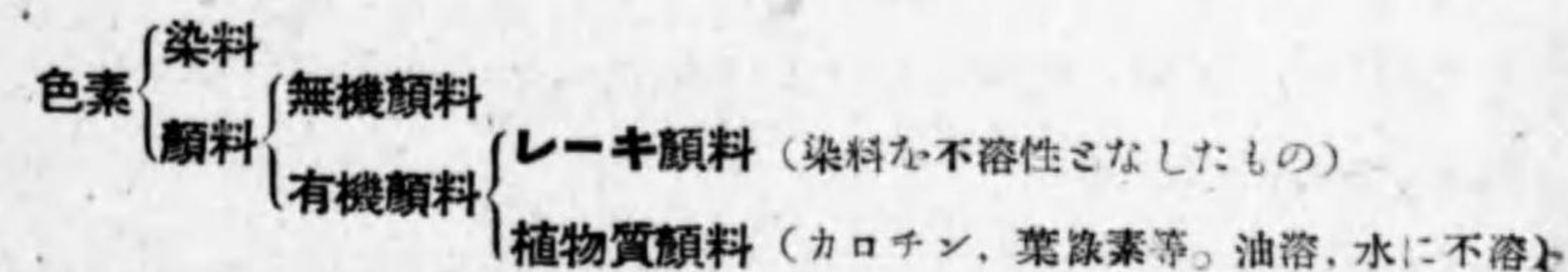
1) 鉛は普通には電鍍によらずに鉛板を張つて鉛張りとして耐蝕装置を造る。

第10章 顔料

第1節 總論

1. 顔料の意義 有色の物質を廣く色素 (Colouring matter) という。色素のうち水に溶けて物を染める性質のあるものを染料 (Dye; Dyestuff) と稱し、水、油等の展色劑 (Vehicle) に不溶のものを顔料 (Pigment) という。

染料は一般に有機化合物であるが、顔料の多くのものは無機化合物である。しかし有機染料に無機化合物を作用させて不溶性となした顔料もある。これをレーキ (Lake) と稱する。



2. 顔料の用途 顔料は次のようなものに製造に用いられる。

- (1) ペイント 顔料をボイル油その他の展色劑に練り混ぜて造る。
- (2) 印刷インキ 顔料を重合油、乾性油、石油等に練り混ぜて造る。
- (3) 油繪具 顔料を亞麻仁油、けし油等の乾性油に練り混ぜて造る。
- (4) 水彩繪具 顔料に水、グリセリン、アラビアゴム、膠等を加える。
- (5) クレオン 顔料をパラフィン、蠟、ステアリン、ロジン等で堅める。

3. 顔料の性質 顔料は白光の一部の色光を吸収し、殘餘の色光を反射して色を發する。

隱蔽力 (Hiding power) 顔料は物體の表面を良く蔽い隠す性質が必要である。顔料の隱蔽力は一定重量又は一定體積の顔料が黑白の模様ある表面を蔽い隠し得る最大面積を測つて比較することができる。

顔料の隱蔽力は次の事項に關係する。

(1) 顔料の屈折率 屈折率の大きい顔料は不透明で、隠蔽力が大きい。

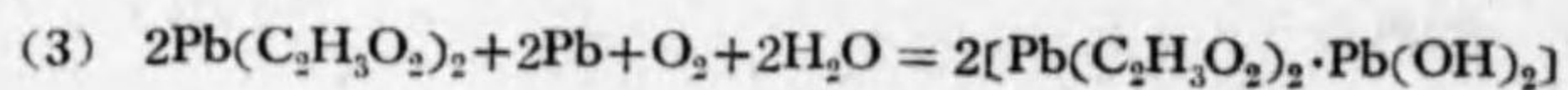
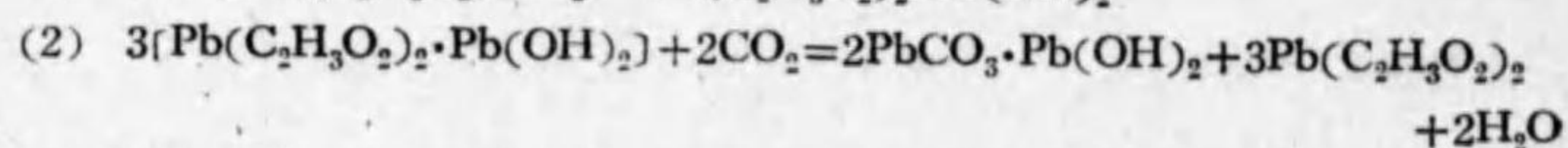
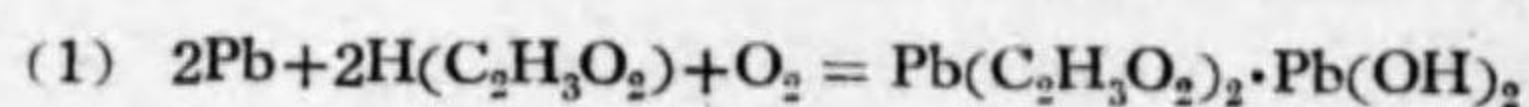
(2) 粒子の細かさ 同一の顔料でも粒子が微細である程隠蔽力が大で性質が優秀である。但し餘り細か過ぎて光の波長以下 (0.8μ 以下) になると透明性になるからよくない。顔料の色調や隠蔽力は粒子の結晶構造にも関係し、製造技術如何によつて甚だしく性質の優劣を生ずるものである。

耐久力 顔料は変色や褪色等の無い耐久性のある堅牢なものが必要である。レーキは色彩鮮麗であるが耐久力が少いから、なるべくは無機顔料が望ましい。

第2節 白色顔料

1. 鉛白 $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (Lead white; Silver white; *Blanc d'argent*)

製法 鉛板に醋酸の蒸氣と炭酸ガスとを作用させて造る。その反應は (1) 鉛に醋酸と空氣が作用して先ず鹽基性醋酸鉛を生じ、(2) これに炭酸ガスが作用して鹽基性炭酸鉛即ち鉛白と醋酸鉛を生じ、(3) この醋酸鉛は空氣と水分と共に鉛に作用して鹽基性醋酸鉛となつて (2) の反應を繰返す。



鉛白を造るには種々の改良法があるが、古いオランダ法による方が優秀な製品が得られる。我が國では鉛板を塔につめ、下方で稀醋酸を炭火で熱して醋酸の蒸氣を發生させて鉛を腐蝕させる方法を取つている。

性質 鉛白は優秀な白色顔料であるが、有毒なことゝ、硫化水素又は硫化物にふれると硫化鉛となつて黒變することが缺點である。

用途 鉛白は下塗ペイント、パッキング、油繪具等に用いられる。

2. 亞鉛華 ZnO (Zinc white; Chinese white; *Blanc de Zinc*; *Blanc de Chine*)

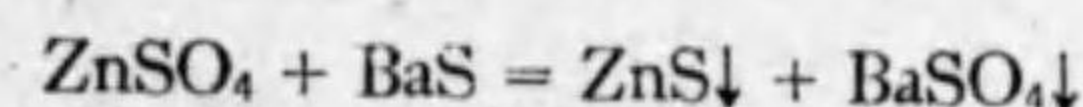
製法 亞鉛を強熱して氣化させ (融點 420° , 沸點 907°)、その蒸氣を空氣にふれさせると酸化亞鉛の白煙となる。これを導管で冷却し、採集室の布袋に導くと亞鉛華の粉が袋の中に溜る。

性質 亞鉛華は毒性が無く、皮膚のたゞれ等を癒し、硫化水素で黒變せず、優秀な白色顔料である。

用途 亞鉛華は塗料、ゴム、皮膚藥、化粧品等に廣く用いられ、白色顔料中で最も大量に製造されているものである。

3. リトボン $\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$ (Lithopone)

製法 リトボンを製造するには、(1) 一方に於て貧亞鉛鏽、廢物亞鉛、廢物亞鉛華等に硫酸を作用させて硫酸亞鉛の水溶液を造り、(2) 他方に於て重晶石 (BaSO_4) をコークス又は粉炭で還元して硫化バリウムの水溶液を造り、(3) 兩方の水溶液を混合するとリトボンが沈澱する。(4) これを焙焼、水簸すると優良なリトボンが得られる。



性質 リトボンは隠蔽力が大で、優良な白色顔料である。リトボンは日光で鼠色となり暗所で白色に戻る日焼けの現象を示すが、近年は製造法の注意によつて變色しないものが得られるようになった。

用途 リトボンはゴム、塗料等に用いられ、白色ペイントにはリトボンに亞鉛華を混ぜて用いる。

4. チタン白 TiO_2 (Titanium white) チタン白顔料はチタン鐵鏽 (Illumenite, $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) を硫酸で分解して鐵分を溶解除去して製造する。チタン白は優秀な白色顔料である。

5. 體質顔料 (Extender) 隠蔽力が少くて單獨では優秀な顔料ではないが他の顔料の稀釋、増量等の目的で使用する顔料を體質顔料と稱し、一般に

安價な白色顔料を用いる。體質顔料には次のようなものがある。

- (1) 重晶石粉 BaSO_4 (Baryte) 重晶石を粉碎して水箴したもの。
- (2) 沈降硫酸バリウム BaSO_4 (Blanc fixe) 鹽化バリウムに硫酸または芒硝を加えて BaSO_4 を沈澱させる。また硫化バリウムに硫酸を加えてもよい。
- (3) 石灰石粉 CaCO_3 (Whiting) これは白堊 (Chalk) ともいう。安價で多く用いられる。
- (4) 胡粉 CaCO_3 牡蠣、帆立貝等の貝殻を水洗、粉碎、水箴して造る。
- (5) 沈降炭酸石灰 CaCO_3 石灰水に炭酸ガスを通じて造り、ゴム等に用いる。
- (6) 水酸化アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})_3$ 硫酸アルミニウム溶液に炭酸ソーダ溶液を加えて $\text{Al}(\text{OH})_3$ の沈澱を造り水洗する。レーキの體質として多く用いられる。
- (7) その他 滑石粉 (Talc, $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、白陶土、珪石粉、石膏等

第3節 赤色顔料

1. 鉛丹 (光明丹) Pb_2O_3 (Red lead) 熔融した鉛に空気を送つて酸化して黄色の一酸化鉛 PbO を造り、これを更に $400 \sim 450^\circ$ に長時間加熱酸化して赤色の鉛丹を造る。鉛丹は鐵材の防銹用塗料 (下塗ペイント) として用いられるほか、鉛ガラス、蓄電池等の製造に用いられる。

2. 朱 HgS (Vermilion) 硫黄と水銀とを磨りまぜると黒色の硫化水銀ができる。これを加熱するか又は濃苛性カリ液と共に加温すると赤變して朱が得られる。朱は繪具、印肉等に用いられるが高價であるから近頃は需用が少なくなった。

3. アンチモン朱 Sb_2S_3 (Antimony vermilion) 鹽化アンチモン溶液にチオ硫酸ソーダ溶液を加えて加熱して造る。アンチモン朱は主として赤ゴムの製造に用いられる。

4. 赤色レーキ 赤色顔料としてはレーキ顔料が多く用いられる。例えばリトール赤 (Lithol red, 不溶性アゾ染料)、パラ赤 (Para red, 不溶性アゾ染料)、

- 1) 普通の白堊は焼石膏に炭酸石灰を混じて水で練つて造る。
- 2) また鉛の小塊をボールミルに入れ回轉しながら空気を送るさ鉛は酸化して亞酸化鉛の粉末となる。これに點火すると發熱して一酸化鉛となる。(島津源藏氏發明)

アリザリンレーキ (Alizarine lake) 等が代表的のものである。

第4節 褐色顔料

1. べんがら (辨柄) Fe_2O_3 (Rouge; Red oxide) 高級品は硫酸鐵 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) を焼いて造り、低級品は硫酸製造の燒鐵を粉碎、水箴して造り、これを酸化鐵粉 (Purple oxide) と稱する。

べんがらは黄赤色ないし紫赤色を呈し、堅牢で、塗料、ゴム等に用いられ、また高級品はガラス等を磨く研磨剤としても用いられる。

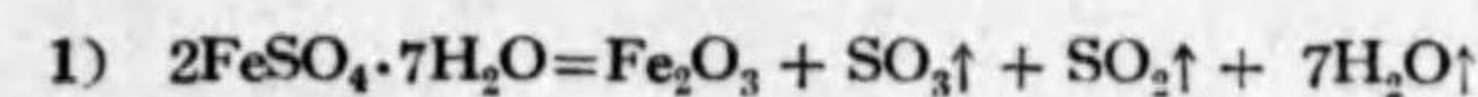
2. 天然褐色顔料 黄土 (Yellow ochre) は水酸化鐵を含み淡黄色を呈する粘土の1種である。シーナ (Sienna) は濃黄色の粘土で、バート・シーナ (Burnt sienna) はシーナを焼いて赤味を増したものである。アンバー (Umber) は暗褐色の粘土で、バート・アンバー (Burnt umber) はアンバーを焼いて色をよくしたものである。セビア (Sepia) はいかの墨を精製したもので、水彩繪具に用いる。

第5節 黄色顔料

1. 黄鉛 PbCrO_4 (Chrome yellow) 黄鉛は硝酸鉛又は醋酸鉛の溶液に重クロム酸ソーダの溶液を加えて造る。黄鉛は黄色顔料中最も多量に用いられるものである。

2. 亞鉛黄 ZnCrO_4 (Zinc yellow) 亞鉛黄は亞鉛華に硫酸を加えて泥狀となしたものに重クロム酸ソーダの水溶液を加えて製する。

3. カドミウム黄 CdS (Cadmium yellow) カドミウム鹽の水溶液に硫化水素または硫化ソーダを作用させて製する。カドミウム黄は繪具などに用いられる。



第6節 青色顔料

1. 群青 $2(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{S}_2$ 等の組成 (Ultramarine)

群青を製するには、白陶土、炭酸ソーダ、芒硝、硫黄、石炭、珪石等の混合物をるつぼに入れ空気を断つて強熱して造る。群青は塗料、繪具、捺染等に用いられ、また紙、白砂糖等の整色即ち青味付け (Blueing) などに広く用いられる。群青は酸に弱く、アルカリに強い。

2. 紺青 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (Prussian blue) 硫酸第一鐵の溶液に黄血鹽を加えて生ずる沈澱を鹽素酸カリ、重クロム酸カリ等で酸化して造る。紺青は最も広く用いられる青色顔料であるがアルカリに弱いのが缺點である。

3. コバルト青 $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (Azure blue; King's blue) 鹽化コバルトの溶液に炭酸ソーダと明礬を加えて生成する沈澱を焼いて造る。酸、アルカリ等に對して極めて堅牢で耐久性の不変色顔料である。

第7節 綠色顔料

1. クロム綠 (フランスウィック綠) (Chrome green; Brunswick green) 黄鉛と紺青との混合物であつて、最も多く用いられる。

2. ギネー綠 $\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4$ (Guignet's green) 重クロム酸カリに硼酸を加え 800°C に灼熱して得られる硼酸クロムを水に浸して加水分解すればギネー綠が得られる。ギネー綠は堅牢であつて證券の印刷などに用いられる。

3. 亞鉛綠 $\text{ZnCrO}_4 + \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (Zinc green) 亞鉛黄と紺青との混合物で、隠蔽力は弱い色が鮮麗である。

4. 綠青 $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Verdigris) 鹽基性醋酸銅であつて、銅に醋酸と空氣が作用するとき生成し、又硫酸銅の熱溶液に醋酸ソーダの熱溶液を加えて煮沸して製する。頗る有毒であるからその毒作用を利

用して船底防汚塗料に用いる。

5. エメラルド綠 $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ (Emerald green)

醋酸銅と亞砒酸銅との複鹽であつて、炭酸ソーダの熱溶液に亞砒酸を溶かし、これを硫酸銅の熱溶液に加え更に醋酸を加えて製する。有毒で船底防汚塗料に用いられる。

第8節 黑色顔料

總説 黑色顔料は炭素を主成分とするものであつて、多くは有機化合物の不完全燃焼又は熱分解によつて得られるが、黒鉛の如く天然に産するものもある。

1. カーボン黒 (ガス黒) (Carbon black; Gas black) 天然ガスをバーナーで不完全に燃焼させ、生成する煤煙を鐵板にふれさせて炭素を附着させ、これを掻き集めて取る。カーボン黒は印刷インキに多量に用いられ、またゴムの補強劑としてタイヤの製造に多量に用いられる。

2. アセチレン黒 (Acetylene black) アセチレンをバーナーで不完全に燃焼せしめるか、又はアセチレンと空氣との混合ガスを壓縮、點火、爆發せしめて製する。アセチレン黒はラッカー、印刷インキ、ゴム等の製造に用いられる。

3. 油煙 (Lamp black) 菜種油、松脂 (まつやに)、タール、ピッチ、アンスラセン油等を爐の中で不完全燃焼させて造る。樹脂の多い松の根等を燃やして得た煤を松煙 (しょうえん) と稱する。

墨は油煙を膠で練り固めたもので、少量の樟腦、じやこう等が加えてある。

4. 堅黒 (Bone black) 動物の骨を水で煮出して膠を取り、その残滓の骨を乾溜炭化して製したもので、炭素 (10~20%) のほかに多量の磷酸石灰を含んでいる。糖液の脱色等に用いられる粒状のものを通常骨炭 (Bone char) と稱し、骨炭を粉碎精製して顔料の堅黒を造ることができる。象牙又

は獸骨を炭化して造つた高級品を象牙黒 (Ivory black) と稱して繪具に用いる。

5. 黒鉛 (Graphite) 天然の黒鉛は朝鮮などで産出するが炭素のほか少量の粘土分を含んでいる。人造黒鉛は無煙炭、コークスその他種々の無定形炭素を電気抵抗爐で強熱して造り、天然品に優つたものができる。黒鉛は鉛筆として多量に用いられ、また電極、電気器具の刷子、黒鉛坩堝、黒鉛煉瓦等として重要である。

6. インキ 普通の筆記用のインキは無色可溶性のタンニン酸第一鐵及び没食子酸第一鐵が空氣にふれると酸化して青黒色の不溶性のタンニン酸第二鐵及び没食子酸第二鐵に變化することを應用したものである。なお壺の中で沈澱の生ずるのを防ぐために酸を加え、書くときの便利のために青色染料を加え、防腐の目的に石炭酸を加え、更にアラビアゴム等を加えて粘度を適當にする。

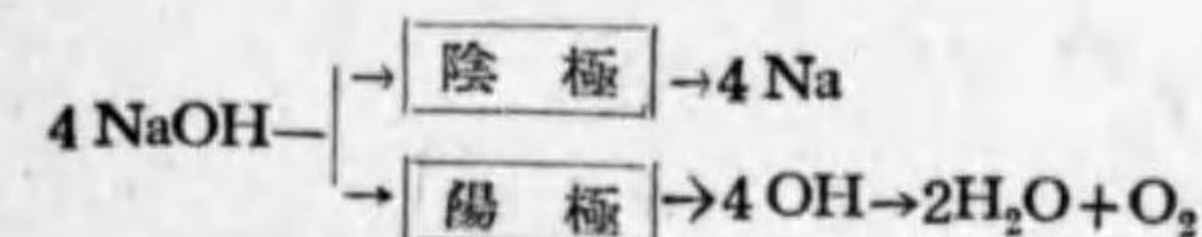
處方例 水 1000, タンニン酸 16, 没食子酸 5, 硫酸鐵 18, 鹽酸 (比重 1.17) 4~8, 青色染料 3~6, 石炭酸 1, アラビアゴム 0~10

第11章 無機工業藥品

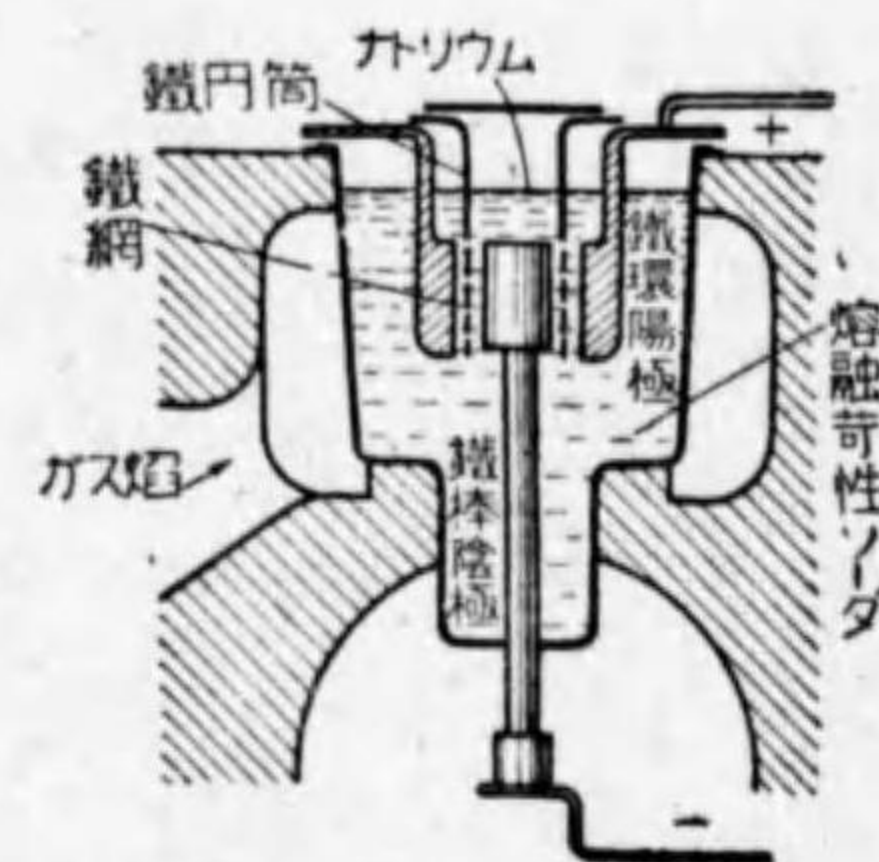
第1節 還元劑

1. ナトリウム

製法 (1) 苛性ソーダを熔融状態で電解すると陽極で酸素と水を生成し、陰極にナトリウムが得られる。



(2) 食鹽を熔融状態で電解すると陽極 (炭素棒) に鹽素を發生して陰極にナトリウムが得られる。この方法は操作が少々困難であるが經濟的である。

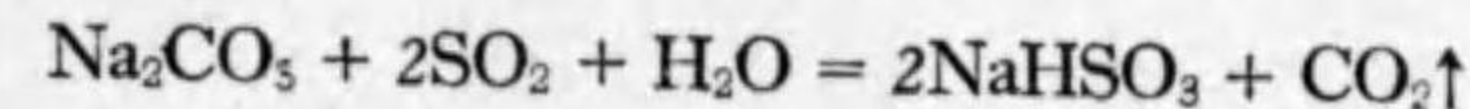


第75圖 ナトリウムの製造

用途 ナトリウムは過酸化ソーダ、青化ソーダ等の原料となり、また染料製造その他有機合成工業に於て還元劑として用いられる。

2. 重亜硫酸ソーダ NaHSO_3

製法 炭酸ソーダの濃溶液に亜硫酸ガスを飽和させて製する。



用途 寫眞の現象液、染料、染色、脱鹽素、漂白等に用いられる。

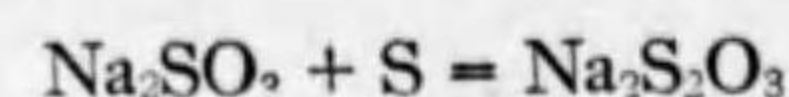
3. 亜硫酸ソーダ $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

重亜硫酸ソーダの溶液を炭酸ソーダ又は苛性ソーダ溶液で中和して冷却結晶せしめて製する。寫眞藥、染料、脱鹽素等に用いられる。

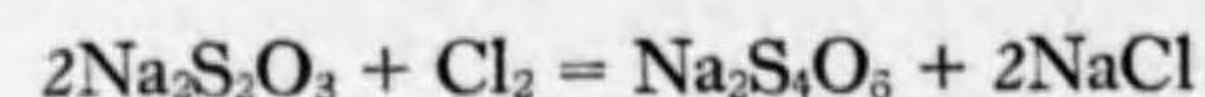
4. チオ硫酸ソーダ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

1) チオ硫酸ソーダは俗にハイポと稱しているが、化學上 Hyposulphite は次亜硫酸鹽のこゝである。

製法 硫化ソーダを酸化するか、又は亜硫酸ソーダの水溶液に硫黄を加えて煮沸し、過剰の硫黄を濾別して液を冷却結晶せしめて製する。

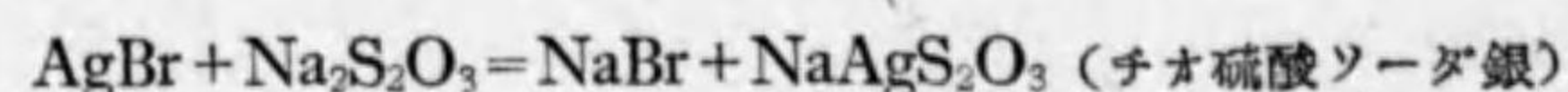


用途 (1) 脱色剤として用いる。この際チオン酸ソーダを生ずる。



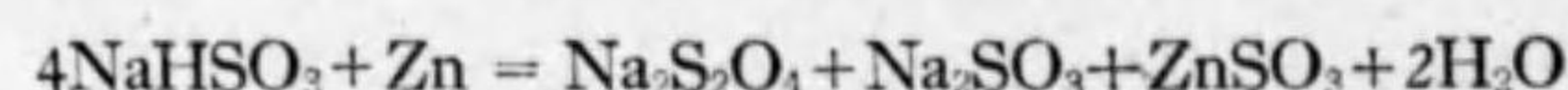
(2) 容量分析でヨード定量に用いる。反応は(1)と同様。

(3) 寫眞の定着液として臭化銀を溶かし去るために用いる。



5. 次亜硫酸ソーダ (ハイドロサルファイト) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

製法 重亜硫酸ソーダの溶液に亜鉛末を作用させて造る。



用途 主として染色工業に於て建築染料の還元剤、抜染剤等として使用される。**ブランキット** (Blankit) と稱するのはこの商品名である。

6. ロンガリット $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{SO}_2\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Rongalite)

製法 スルフォキシル酸のフォルムアルデヒド誘導體であつて、ハイドロサルファイトにホルマリンを作用させるか、または重亜硫酸ソーダにホルマリンと亜鉛を作用させて造る。



(フォルムアルデヒド重亜硫酸鹽)

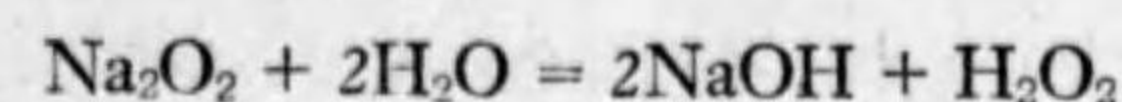
用途 加熱によつて強い還元力を現わすので蒸熱抜染等に用いる。

第2節 酸化剤

1. 過酸化ソーダ Na_2O_2

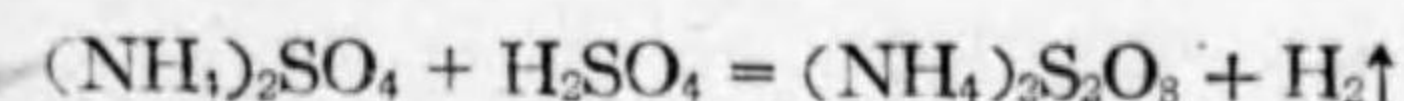
製法及び性質 金属ナトリウムを乾いた空气中で熱すればできる。過酸化ソーダは水又は酸と作用し發熱して過酸化水素を生ずる。¹⁾

1) 過酸化ソーダは有機物と接して水にふれると自然發火を起すから、罐入にしておく必要がある。すべて酸化剤と有機物との接觸は發火の原因となる。



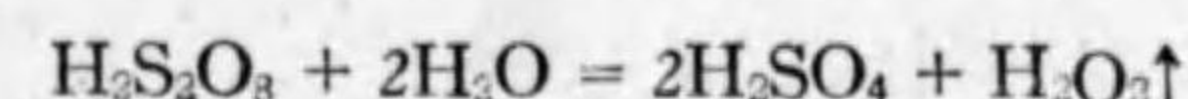
用途 過酸化ソーダは強酸化剤で漂白剤として用いられる。

2. 過硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 硫酸の酸性溶液を白金陽極で電解酸化して造る。酸化剤として用いる。



3. 過酸化水素 H_2O_2

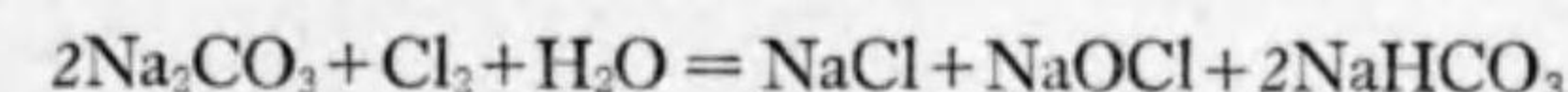
製法 硫酸又は硫酸の酸性溶液を電解酸化して過硫酸又は過硫酸鹽を生成せしめ、その液を加熱して過酸化水素を溜出させて取る。



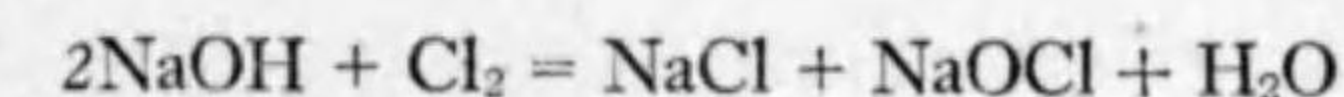
用途 無毒の酸化剤で、防腐、消毒、うがい、漂白等に用いる。

4. 漂白液 (次亜鹽素酸ソーダ溶液) NaOCl

(1) 炭酸ソーダの水溶液に鹽素を通ずると NaOCl を含む液が得られる。



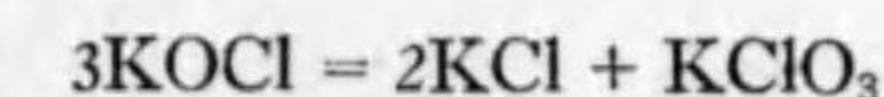
(2) 食鹽水を電解して兩極に生ずる鹽素と苛性ソーダが直接作用するようにするか、または別の容器で兩者を作用させると NaOCl を含む液が得られる。この液をそのままで漂白の目的に使用し、これを電解漂白と稱する。



次亜鹽素酸ソーダを含む液は一般に晒粉液と同様な目的に用いられ、しかも晒粉のような不溶物を生ずる心配が無く、人絹の漂白等に賞用される。

5. 鹽素酸カリ・鹽素酸ソーダ

(1) 鹽素酸カリ KClO_3 鐵を陰極とし黒鉛又は磁性酸化鐵を陽極として鹽化カリの水溶液を電解し兩極に於ける生成物が互に作用するようにしておく(隔膜を用いないで) 先ず次亜鹽素酸カリができて次いでこれが鹽素酸カリに変化する。



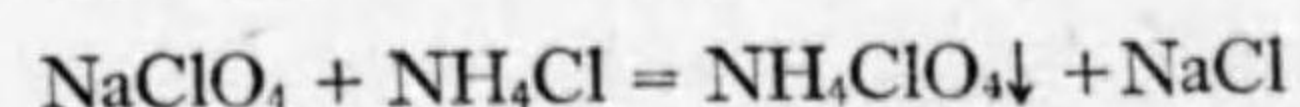
鹽素酸カリの熱濃溶液を冷却すれば鹽素酸カリの結晶が得られる。鹽素酸カ

リは火薬、マッチ等の製造に用いられ、また染色にも用いられる。

(2) 鹽素酸ソーダ NaClO_3 食鹽水を電解して得られるが潮解性があるため普通は溶液のまま過鹽素酸鹽の製造又は鹽化カリと複分解を行わせて鹽素酸カリを製造する場合などに用いられる。

6. 過鹽素酸アンモン NH_4ClO_4

製法 白金を陽極とし、白金又は鉛を陰極として鹽素酸ソーダの溶液を電解酸化すると過鹽素酸ソーダの溶液が得られる。この濃溶液に鹽化アンモンを加えると過鹽素酸アンモンが晶出する。



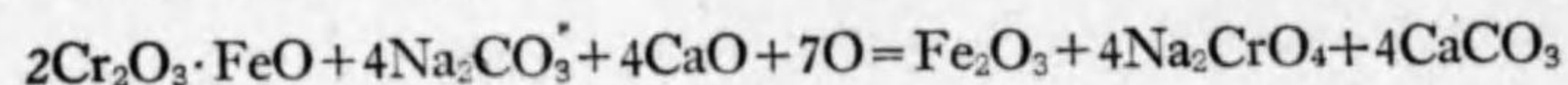
用途 過鹽素酸アンモンは酸素量が多くしかも安定で、爆薬に用い¹⁾る。

7. 硝石 KNO_3

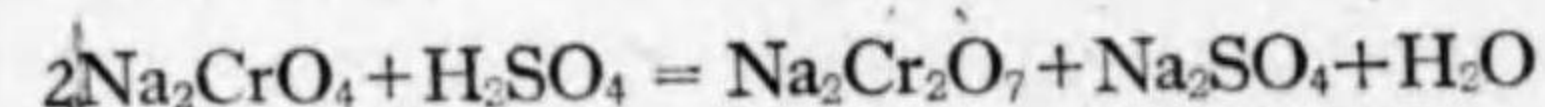
KCl と NaNO_3 との複分解によつて得られ、黑色火薬、酸化剤等に用いられる。

8. 重クロム酸カリ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

製法 クロム鐵礦 ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$) に炭酸ソーダと生石灰を混合して空気をあてながら反射爐で強熱するとクロム酸ソーダを含む塊が得られる。



これを水で抽出して煮詰め、硫酸を加えると重クロム酸ソーダができる。



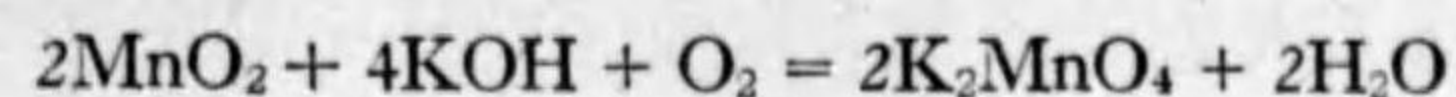
この液を煮詰め冷却すれば重クロム酸ソーダの結晶 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が得られ、またこの濃溶液に鹽化カリを加えて冷却すれば重クロム酸カリを得る。

用途 クロム鹽類の製造原料となり、又酸化剤或は媒染剤として有機合成、染色等に用いられ、又鞣皮、寫眞、電池、顔料等に用いられる。

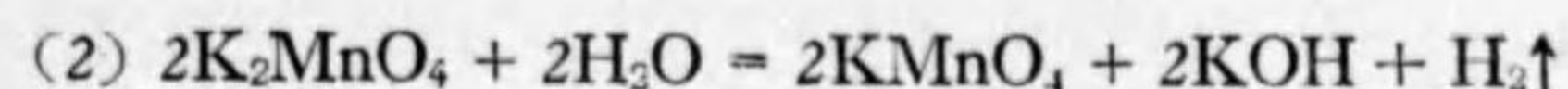
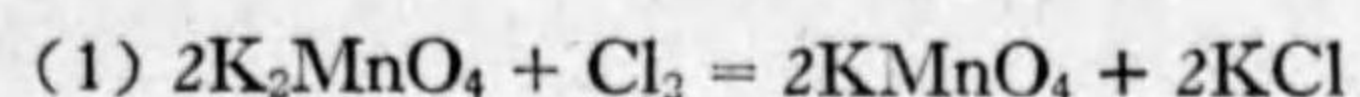
9. 過マンガン酸カリ KMnO_4

製法 マンガン鐵を苛性カリと共に熱してマンガン酸カリとなし、

1) カーリット(292頁)がこの例である。 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ は乾燥剤として優秀である。



これを水で抽出して(1)鹽素で酸化するか、(2)又は電解酸化して製する。



用途 殺菌、漂白、分析、有機合成等に用いられる。

10. ヨード

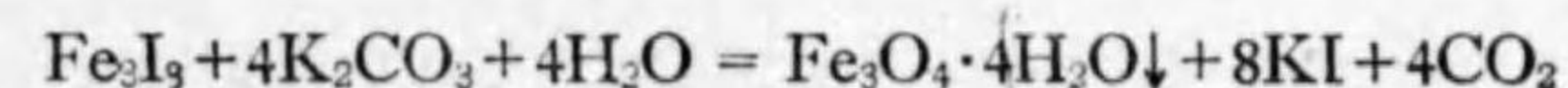
資源 ヨードの資源は(1)チリ硝石を精製採取した後の母液(ヨード酸ソーダ NaIO_3 を含む)、(2)海藻を焼いた灰(沃化物等を含む)、(3)石油又は天然ガスに伴つて出る鹽水、(4)その他特殊の鑛泉等である。

製法 (1)ヨード酸鹽(NaIO_3)となつているものは重亜硫酸ソーダ又は亜硫酸ガスで還元してヨードを析出させ、(2)海藻灰の場合は水で浸出して液を煮詰め、硫酸カリ、食鹽等を析出させ、冷却によつて鹽化カリを析出させ、濃厚になつた沃化物溶液をマンガン鑛または鹽素で酸化してヨードを遊離させる。また海藻灰を硫酸と重クロム酸カリで酸化してヨードを遊離させてもよい。(3)ヨード化合物の稀薄溶液からヨードを得るには鹽素、亞硝酸等でヨードを遊離させこれを活性炭又は澱粉に吸着させて取るのがよい。

(4)ヨードの精製を行うには昇華法による。

用途 ヨードカリの製造、分析、醫藥、有機合成等に用いられる。

ヨードカリ 鐵屑にヨードと水を加えて沃化鐵の溶液を造り、これに炭酸カリを加えてヨードカリを製する。



ヨードカリは寫眞、醫藥、分析等に用いられる。

11. ブロム及びブロムカリ

ブロム 獨逸のカリ工業の廢液、その他苦汁、米國の鹽水等に含まれる MgBr_2 を鹽素などで酸化して取り、染料、醫藥等に用いる。

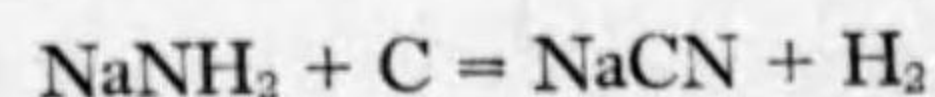
ブロムカリ ヨードカリの製造と同様な方法によつてブロムから造られ、

寫眞、醫藥等に用いられる。

第3節 雜種藥品類

1. 青化ソーダ NaCN

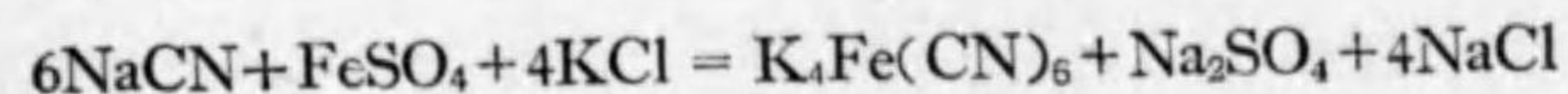
製法 熔融したナトリウムにアンモニアを作用させてナトリウムアミド NaNH_2 を造り、これを木炭と共に強熱して青化ソーダを得る。



用途 金銀の冶金、殺蟲剤等に用いられる。

2. 黄血鹽 (フェロシアンカリ) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

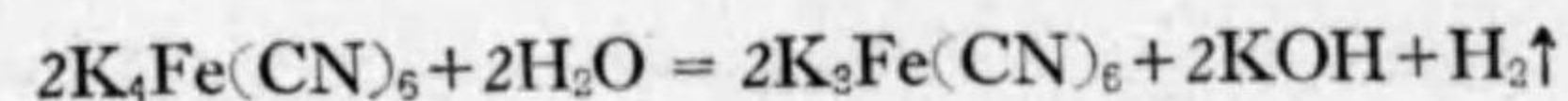
製法 青化ソーダの水溶液に硫酸鐵と鹽化カリを加えて造る。



用途 主として紺青及び赤血鹽の製造に用いられる。

3. 赤血鹽 (フェリシアンカリ) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

製法 黄血鹽を電解酸化して造る。黒鉛陽極と鐵陰極の間を素焼板で仕切り、陽極室に黄血鹽溶液、陰極室に苛性カリ液を入れて電解する。



用途 青寫眞²⁾、染色酸化劑、分析等に用いられる。

4. 明礬 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

製法 (1) 硫酸アルミニウムと硫酸カリの混合液を冷却結晶させて得られ、(2) 又明礬石 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$ を焼いて熱硫酸を作用させ、水でうすめて不溶物を去り、液を濃縮して明礬を晶出させ、母液は硫酸アルミニウムとして利用する。

1) シアンカリも類似の方法で造られ、鍍金その他に用いられる。

2) 青寫眞 クエン酸鐵アンモン又は蓆酸第二鐵と赤血鹽との混合液を紙に塗つて感光紙を得る。これを光にあてるさ鐵鹽が還元されてタンブル青 $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ なる青色顔料を生成する。未變化の藥品は水洗によつて溶け去る。

用途 鐵分を含まぬ純品が得られるので媒染剤等に賞用される。

5. 硫酸アルミニウム $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

製法 (1) 明礬石から得られ、(2) また粘土を焼いて硫酸を作用させても造られ、(3) 或はボーキサイト又はアルミナに硫酸を作用させて得られる。

用途 純品は得難いが、淨水用、製紙サイズ等に用いられる。明礬の代用として使用すればカリ分の節約となるから合理的である。

6. 珪酸ソーダ (水ガラス)

製法 珪砂と炭酸ソーダを混ぜて加熱熔融して造る。多くは水で煮て溶解させ、これを煮詰めて水飴状となして販賣する。

用途 水ガラスは接合劑、防火塗料、耐酸塗料、洗濯石鹼等に用いられまた水ガラスに酸を加えてコロイド状の珪酸を遊離させ、これを注意して乾燥してシリカゲル (吸着劑) を製する。

7. 硼酸 H_3BO_3

製法 北米、南米、小アジア等に産する硼酸鹽礦石を酸で分解して造り、又イタリーのタスカニーで噴出する水蒸氣中の硼酸を凝縮採取する。

用途 硼酸は洗眼、うがい、防腐等に用いられる。

8. 硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

製法 カリフォルニア、印度北部等に天然に産出する。また硼酸或は硼酸鹽に炭酸ソーダを作用させて造ることもできる。

用途 ガラス、琺瑯、釉藥、鍍付、防腐劑等種々の方面に用いる。

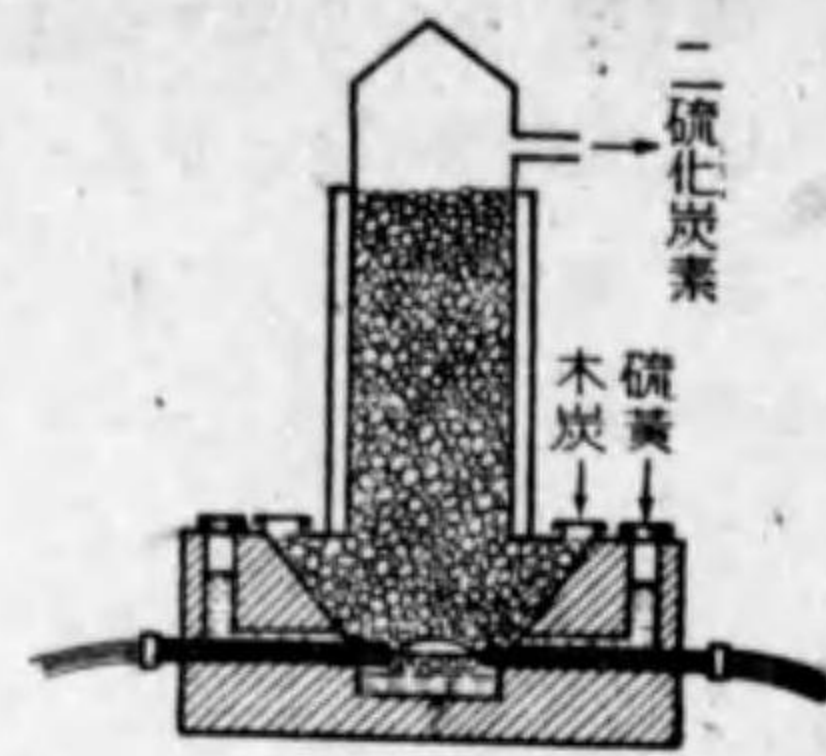
9. 二硫化炭素¹⁾ CS_2

製法 赤熱した木炭に硫黄の蒸氣を作用させて造る。即ち(1) 木炭をレトルトに入れ外部から熱してこれに硫黄をふれさせるか、(2) 又は第76圖

1) 二硫化炭素は極めて引火しやすいものであるからその取扱いは細心の注意を拂われねばならぬ。

のような電気爐を用いて、炭素電極間に交流電氣を通じて硫黄を熔融酸化させ、これを上部の赤熱状の木炭にふれさせると二硫化炭素(沸點 46°C)の蒸氣となつて出てくるからこれを凝縮液化させる。

用途 二硫化炭素は(1)人絹及びスフの製造に補助藥品として多量に用いられ、(2)四鹽化炭素の製造原料として用いられ(295頁)、(3)殺蟲劑として用いられ、(4)溶劑として硫黄、燐、ヨード、蠟、ゴム等を溶かすのに用いられる。



第76圖 二硫化炭素製造爐

第2篇 有機工業化學

第12章 燃料

第1節 總論

1. 燃料の重要性

燃料の定義 燃料は空氣又は酸素の存在で燃焼し、その燃焼熱が加熱、動力、照明等に利用し得る物質である。

燃料の重要性 燃料は多くの生産工業、殊に化學工業に於て極めて重要なものであり、また海陸の運輸、家庭用等種々の方面に重要なものである。

2. 發熱量 (Calorific power; Heat value) 發熱量というのは一定量の燃料が完全燃焼によつて發生する熱量のことで、普通は固體または液體燃料の 1 kg から發生する熱量をキロカロリー (k. cal) で示し、ガス燃料の場合は 1 m³ に対する k. cal¹⁾ で示す。

各種燃料の發熱量を表示すると第 10 表の如くである。

第10表 各種燃料の發熱量

固體燃料 kcal/kg	液體燃料 kcal/kg	ガス燃料 kcal/m ³
薪 1500~3500	ガソリン 約 11000	水素 3052
泥炭及び褐炭 4000~6000	輕油 約 10000	一酸化炭素 3034
有煙炭無煙炭 6000~8000	重油 約 6800	アセチレン 13800
コークス 6000~7500	ベンゼン 10000	石炭ガス 4000~5000
半成コークス 5000~7000	アルコール 6500	發生爐ガス 1200~1400
木炭 7000~8000	メタノール 5300	水性ガス 2700~2900

1) 發熱量の測定 熱量計 (Calorimeter) を用いて燃料を燃焼させ水温上昇を測定して算出する。燃料成分よりの算出法: 總發熱量 = 81 × 炭素% + 345 × (水素% - 1/8 酸素%) 眞發熱量 = 總發熱量 - 600 × (燃料 1 kg から生ずる水蒸氣量 kg)

3. 熱効率と熱經濟 燃料の發熱量の何%が有効に利用されたかを示す數を熱効率とする。熱經濟をはかるためには熱効率を高めることが肝要である。そして熱効率を高めるには次の事項が大切である。

(1) 完全燃焼 適量の過剰空氣を用い、燃料をなるべく微粒狀又はガス狀となして空氣との混合を完全にすること。

(2) 熱損失の防止 燃焼生成物と過剰空氣が持ち去る熱損失を少くし、また輻射、傳導などによつて失われる熱損失を防止すること。

(3) 廢熱の回收利用 爐の加熱等には蓄熱室(89頁)、換熱室¹⁾などを用いて廢氣の熱を回収し、また種々の場合に於て熱交換器(48頁)を用いて熱氣や熱液の熱を回収する。セメント回轉窯の廢氣で汽罐を焚き、多重效用罐で蒸發蒸氣の潜熱を繰り返し利用するのも熱經濟を計る目的に外ならない。

4. 燃料の分類

燃料には多くの種類があるがこれを分類すると次のようになる。

燃料	固體燃料	天然燃料……石炭, 薪, バガス(甘蔗搾殻)等
		人工燃料……コークス, 木炭, 煉炭等
	液體燃料	天然燃料……石油原油, 天然ガソリン等
		人工燃料……ガソリン, 燈油, 輕油, 重油, 人造石油等
	ガス燃料	天然燃料……天然ガス, 廢物利用メタンガス等
		人工燃料……石炭ガス, 發生爐ガス, 水性ガス等

5. 各種燃料の特徴

(1) 固體燃料 安價に得られ易い。不完全燃焼等のために熱放率が低い。固體燃料はガス及び液體燃料の原料となる。

(2) 液體燃料 發熱量が大で而も熱効率が高く、運搬、貯藏、火力調節等が便利にできる。液體燃料は航空機、船舶、自動車等に重要である。

1) 換熱室(Recuperator) 耐火煉瓦で構築し、廢氣と燃焼用空氣の通路を隔壁によつて相接して設け、隔壁を通して廢氣の熱を空氣に傳えて豫熱する。

(3) ガス燃料 火力調節等取扱が便利で、熱効率もよく、而も固體燃料から經濟的に製することができ、工業用及び家庭用として優良である。

第2節 固體燃料

1. 薪

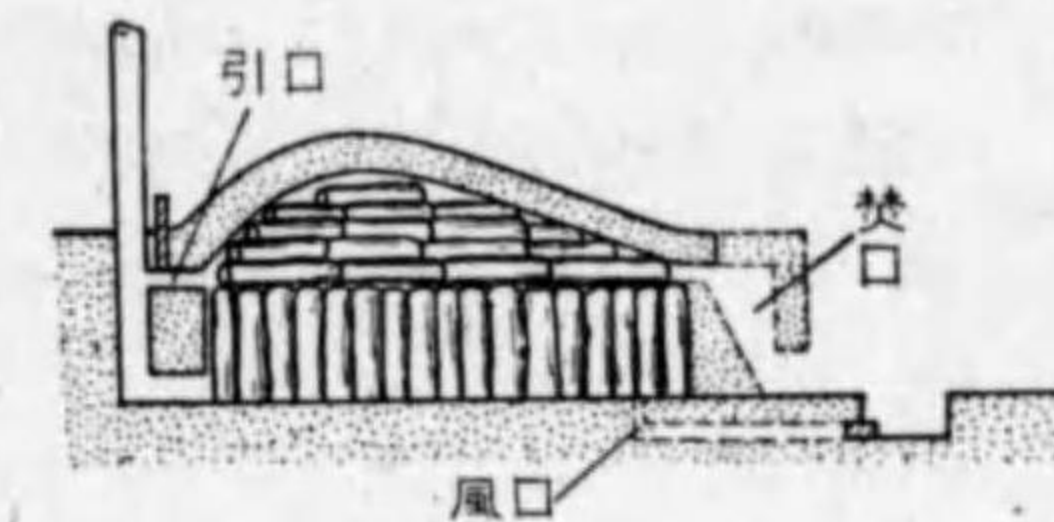
薪の成分 薪の主成分は纖維素、リグニン及びペントザン¹⁾である。いずれも炭素、水素、酸素の化合物であつて燃焼に役立つ成分である。なお薪には多量の水分が含まれていて燃料としての價値を著しく低下させる。故に薪はできるだけ乾燥して用いるのがよい。

薪の發熱量 薪の發熱量は甚だ少い。その原因は(1)多量の水分²⁾を含むためと、(2)可燃成分が酸素の化合物³⁾であるためである。

薪の特性 (1)薪は發熱量が少くて高い溫度を得るのには適しない。(2)又工業用燃料としては安價なものでは無い。(3)しかし點火が容易で、(4)長焰を發して燃え、(5)煤煙と灰分が少く比較的清潔である。

2. 木炭 木炭の製造には炭燒窯法とレトルト法とがある。

(1) 炭燒窯法 窯の中に木材を入れ、その一部を燃焼してその熱で炭化を行うのであつて、硬い良質の木炭が得られる。收量は18~25%である。



第77圖 炭燒窯

1) 木材の平均組成(%) 炭素 40, 水素 5, 酸素 33, 窒素 1, 灰分 1, 水分 20 無水の木材の組成: 纖維素 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 42%, リグニン $(C_{120}H_{138}O_{35})_n$? 28%, ペントザン $(C_5H_8O_4)_n$ 15%, その他 15%

2) 水分はそれだけ可燃物の量を減じ、且つその上に水分が蒸氣となつて逃れ去るためその潜熱だけ更に損失となる。

3) 酸素1原子を含む毎に成分中の水素2原子が無効になるものと考えてよい。

(2) **レトルト法** 木材を鐵製圓筒型のレトルトに入れ蓋をして外部から加熱すると、**木ガス**を発生し更に醋酸、メタノール、アセトン等を含んだ**木醋**と**木タール**とを溜出してレトルト内に木炭が残る。これらの副生物はそれぞれ回収して利用することができるが現今では醋酸、メタノール等は合成法によつて安價に製造されるので、副生物を目的とする木材乾溜工業は衰微してきた。

レトルト法は乾溜温度が低いから軟質の木炭ができ易く、黑色火薬用の木炭または吸着用の**活性炭**などを造る場合にのみ行われる。

3. 石炭

石炭の成因 石炭は太古の植物が地中に埋もれて長年月の間に微生物、地壓、地熱等の作用を受け、植物成分中の酸素が炭酸ガスとして逃れ、水素が水、メタン等として逃れて次第に炭素分に富んだものとなつて残されたものと考えられる。

石炭の分類 石炭は炭化の程度によつて次のように分類される。

石炭	無煙炭	固定炭素約70%，發熱量約7000，揮發分約5%，青色短焰(平壤炭等)
	有煙炭	固定炭素約50%，發熱量約6000，揮發分約30%黄色長焰(本邦炭大部分)
	褐炭	固定炭素約35%，發熱量約5000，揮發分約40%，黄色長焰(常磐炭等)
	泥炭	蘇苔類から生じた若齡のもの(北海道、秋田、青森等に産し煉炭等に作る)

- 1) **活性炭** (Active carbon; Activated carbon) 木材、泥炭、椰子殻、粗、落花生の殻、バガス、鋸屑、海藻その他の植物質に鹽化亜鉛、磷酸等の藥液を滲ませて加熱炭化するが、又は木炭等の炭質物を900°C位に熱しつゝ400°Cの過熱水蒸氣を作用させて活性化(附活)して造る。活性炭には粉状のものと粒状のものがあり、又粒状のものには破碎炭と造粒炭とある。活性炭は吸着力強く、防毒面、脱臭劑、脱色劑、溶劑の回收、觸媒等に用いられる。
- 2) **揮發分** 石炭1g前後をろ紙に秤取し、蓋をして950°Cに7分間加熱し、水分と揮發分とを發散させて減量を求め、その量から水分を差し引けば揮發分が求められる。水分は試料を105~110°Cで1時間加熱乾燥してその減量から求める。固定炭素は試料の量から水分、灰分、揮發分等の量を差し引いて求める。

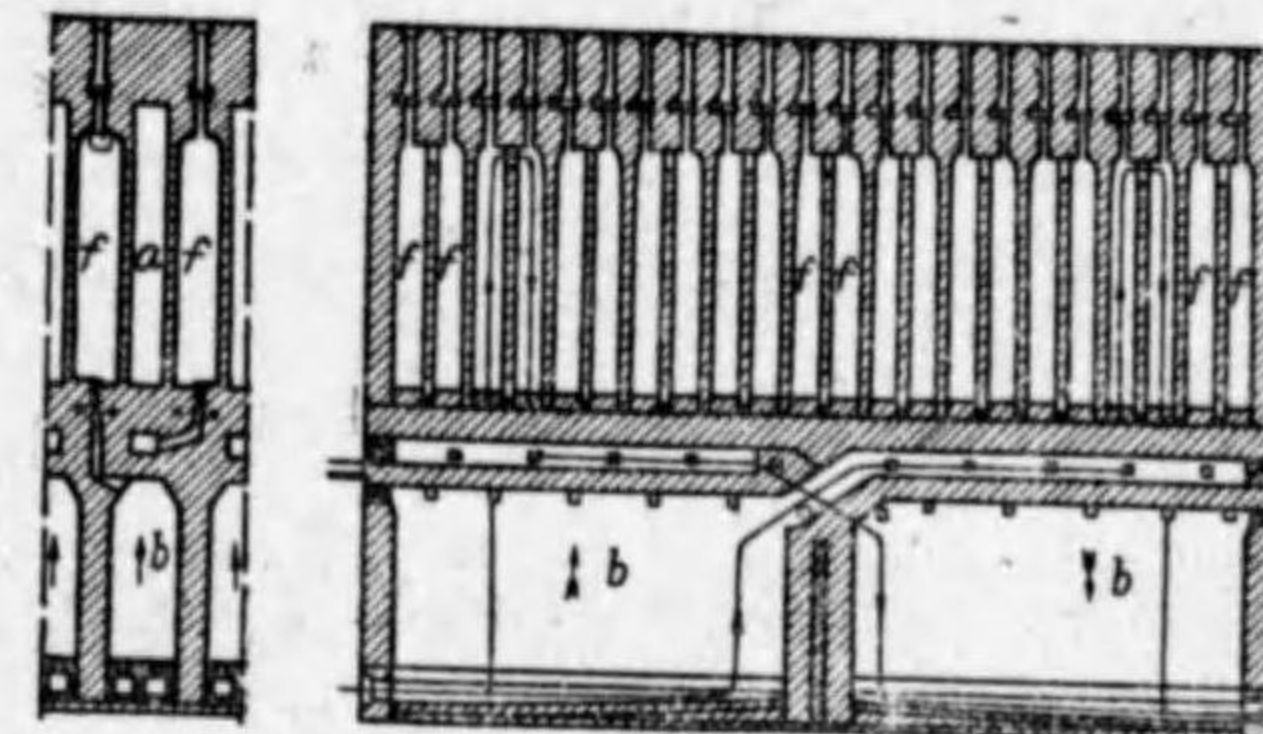
石炭の組成 本邦炭の大體の成分組成(%)は次のようである。

炭素	水素	窒素	硫黄	酸素	灰分	水分
62~85	4~8	1~2	1~5	12~20	6~20	1~10

4. コークス

(1) **冶金コークス** 冶金用のコークスは硬くて灰分の少いことが必要である。原料炭としては粘結性に富んだ揮發分の少い有煙炭を數種配合して用いる。又原料炭の灰分を少なくするために**洗炭**を行う。即ち石炭を水流で洗うと灰分の多いものは底に沈むからこれを取り去るのである。

乾溜には耐火煉瓦で築いた大きな室爐(Chamber oven)即ち**コークス爐**を用いる。室の大きさは高さ3m、奥行10m、間口50cm位で、室の兩側に加熱用の焰道を設け、30~100室を並べて1基とする。



第78圖 コークス爐
a=乾溜室, b=蓄熱室, f=焰道

(2) **ガスコークス** これは都市ガス製造工場の副生物である。揮發分に富み適度の粘結性ある有煙炭を數種配合して**レトルト**で乾溜を行う。普通のガスコークスは軟質で灰分が多いから冶金用には適しない。しかし近來はコークス爐を採用して冶金コークスと都市ガスの兩方を製造する傾向が多くなつてきた。

(3) **半成コークス** (Semi-coke) 普通の石炭乾溜は1000°C内外の温度で行うのであるが、近來は褐炭又は有煙炭を500°C内外の低温で乾溜を行つて人造石油を得んとする**低温乾溜**が行われてきた。この低温乾溜の副生物として半成コークスが得られる。半成コークスは**コーライト** (Coalite)とも稱せられ、軟質で、揮發分10~15%を含み、着火し易く反應性が大き、無煙

で燃焼するから**木炭の代用**として適している。又半成コークスは煉炭の製造その他化学工業用原料として用いられる。

5. 煉炭 煉炭は各種の石炭、コークス、木炭等の粉末を適当な粘結劑と共に加壓成形して原炭よりも利用價值の大なる固體燃料となしたものである。煉炭の粘結劑としてはピッチ類、タール類、糖蜜、海藻の粘液等の有機物、或は粘土、石灰、石膏、珪酸ソーダ等の無機物が使用される。粘土、石灰などは粘結劑として用いられるばかりで無く、燃焼速度を緩和する目的をも兼ねて用いられるものである。しかし無機物が多いと發熱量が少くなる。

煉炭は形状や大きさが一定であるから(1)運搬、貯藏に便利で且つ場所の節約ができ、(2)燃焼が均一に且つ完全に行われ甚だ有利なものであるが、(3)製造費が相當にかゝるのが缺點である。

第3節 石油・人造石油・石油代用燃料

1. 石油の重要性 石油は各種の燃料中最も發熱量高く、しかも内燃機關の燃料として使用すれば動力用としての熱效率が最も高いのであつて、船舶自動車等の燃料として極めて重要なものである。石油は米國、ソ聯、メキシコ等に多量産出するが、わが國では産出少く、石油の輸入、油田の開発、人造石油の製造、代用燃料の助成等が必要である。



第79圖 油井の断面

2. 石油の成因 石油は太古の動植物が地中に埋れて蛋白質や炭水化物等が腐敗し去り、比較的安定なる**油脂類**が残つて、これが長年月の間に地熱や地壓の作用を受けて炭化水素に

1) 熱機關の熱效率%蒸氣機關10, 蒸氣タービン25, 普通内燃機30, ディーゼル機關35

變化して生じたものと考えられている¹⁾。

3. 石油の成分 石油は主として各種の炭化水素の混合物であるがその他有機酸、硫黄化合物、窒素化合物等を微量に含んでいる。

炭化水素としては主として**パラフィン族** $C_n H_{2n+2}$ と**ナフテン族** $C_n H_{2n}$ ²⁾とであるが、このほかオレフィン族 $C_n H_{2n}$ 、芳香族(ベンゾール等)も少量混在している。

パラフィン族炭化水素 $C_n H_{2n+2}$ のnが1~4のもの(メタン、エタン等)は氣體であつて**天然ガス**の主成分をなし、5~15は液體で**石油**の主成分をなし、nの大なるもの程沸點及び融點高く、16以上のものは蠟狀の固體であつて**ワセリン**または**パラフィン**(石蠟)の主成分をなしている。

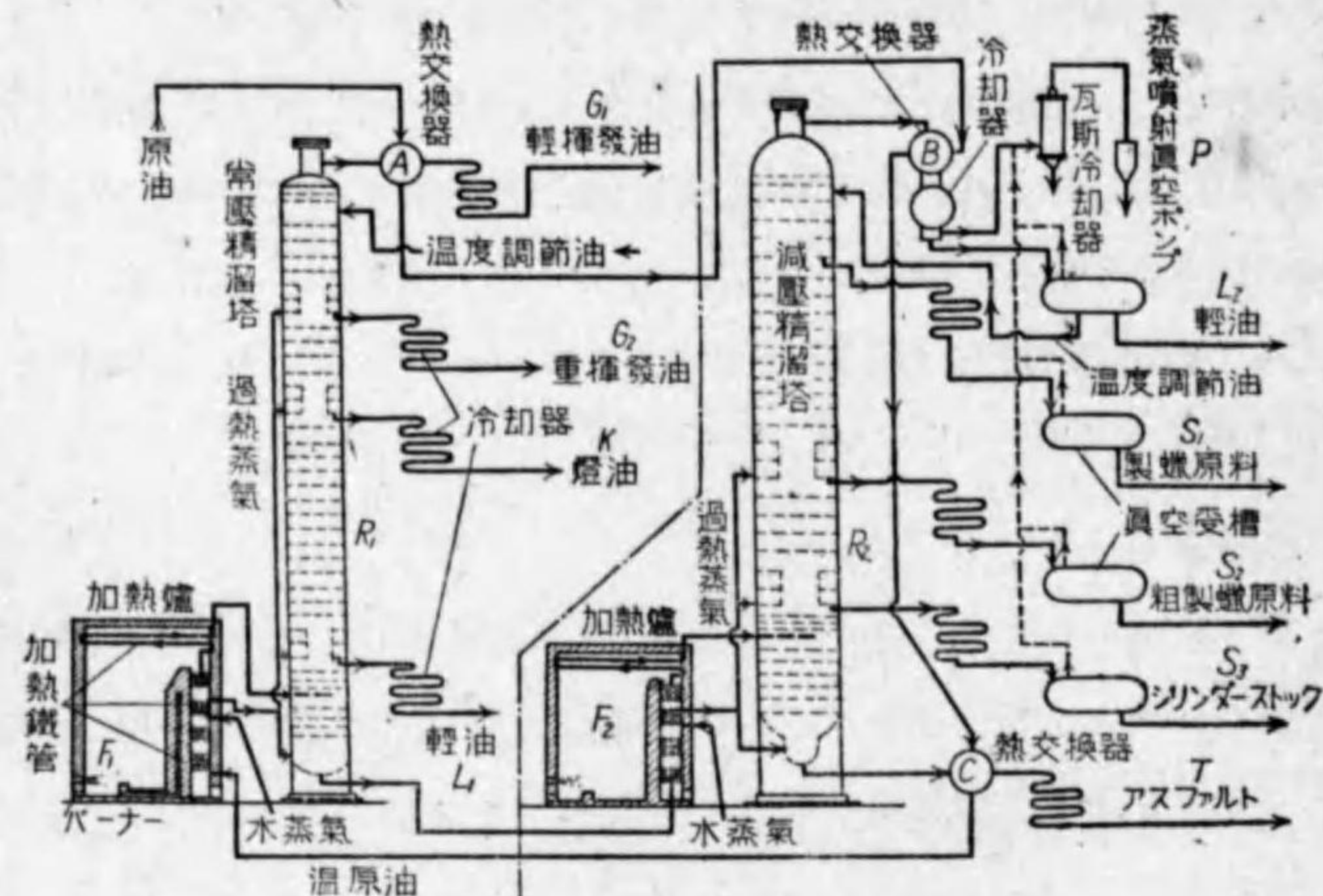
4. 製油法 石油の原油は蒸溜に附して沸點範圍の異つた幾つかの溜分に分別する。次に必要に応じてこれらの溜分を濃硫酸、苛性ソーダ、水等で洗つて不純物を去り、或は再び蒸溜するなどして各種の用途に應ずる製品を造る。

原油	揮發油 (150°以下)	航空機用、自動車用ガソリン、大豆油抽出用ベンジン等を造る	
		燈油 (150~250°)	石油發動機用、燈用、石油乳劑用、機械洗淨用等の製品にする
		輕油 (200~300°)	小型發動機用、セミディーゼル機用、ガス増熱用等
	重油 (殘留液)	船舶燃料、ディーゼル機燃料とする	
		高温高壓で分解してガソリンを造る	
		低温低壓で蒸溜して	潤滑油……機械の減摩用
			ワセリン……軟膏等の原料
			パラフィン……蠟燭等の原料
			蒸溜殘渣……石油ピッチ若しくはアスファルトを得る

原油の蒸溜 普通は連続的に行い、次の2種の装置がある。

- 小林久平博士は魚油に酸性白土を加えて熱して石油を得た。石油の産地には屢々酸性白土を産する。又田中芳雄、桑田勉兩氏はボルネオ産石油中に**パルミチン酸**、**ステアリン酸**等の脂肪酸を發見した。
- ナフテン族炭化水素はシクロヘキサン $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{matrix} CH_2$ 等のような飽和の環狀炭化水素である。(オレフィン族は不飽和の鎖狀炭化水素)

(1) 横置圓筒型蒸溜罐 これを數個並べ、原油を第1罐に連続的に送つて蒸溜し、残留液を第2罐に送り、最後の罐から重油を流出させる。

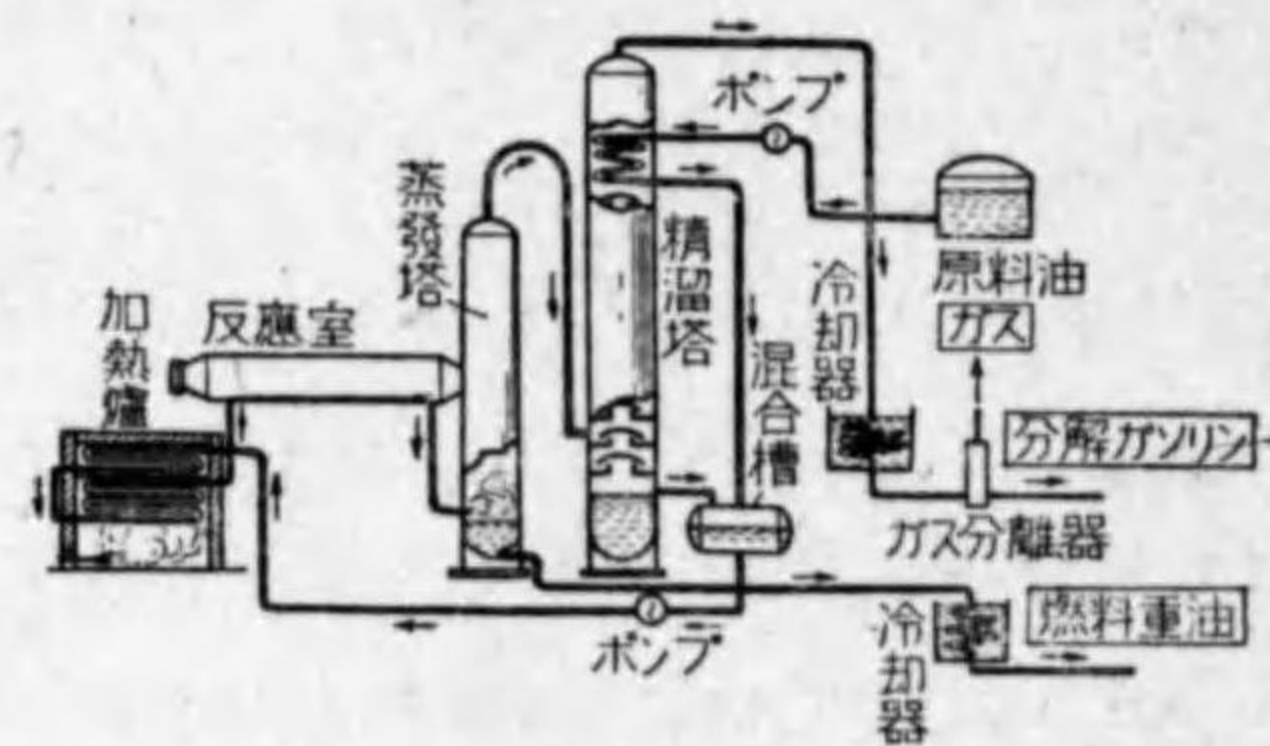


第80圖 マイプスチル(Foster式)

(2) バイプスチル (Pipe still) 加熱爐に多數の鐵管を配置してこの加熱管に原油を急速度で通して加熱し、これを精溜塔に送つて各溜分に分別する。この方法は熱の傳播が良好で蒸溜能力が大きく、優秀な製品が高收率で得られ甚だ經濟的であるから進歩した工場で行われる。

真空蒸溜 重油を再蒸溜して潤滑油を得る場合等には原料油の熱分解をさける必要があるから真空蒸溜を行い、更にその上に過熱水蒸氣を吹き込んで蒸溜を助ける。

分解蒸溜 (Cracking distillation) 近年はガソリンの需要が激増したので



第81圖 分解蒸溜装置 (Cross式)

重油、輕油、燈油等を原料としてその熱分解によつてガソリンを製している。この場合には原料油を高温高压で蒸溜を行うのでこれを分解蒸溜と稱し、得たガソリンを**分解ガソリン (Cracked gasoline)**と稱している。

分解蒸溜法には**氣相分解法 (Gyro式)**と**液相分解法 (Cross式, Dubbs式等)**とあるが、普通に行われるのはクロス式液相分解法である。クロス式では42~48気圧で熱分解させるので原料油を多管式加熱爐で460~490°Cに熱し、これを鋼製圓筒の反應室に入れて分解を行わしめ、これを蒸發塔に入れて蒸發させ、その蒸氣を精溜塔に導いてガソリンを得るのである。(第81圖)

5. 石油製品

(1) **揮發油製品** 石油エーテル (80°C以下), 石油ベンジン (105°C以下), 航空機用ガソリン (60°~150°又は170°), 自動車用ガソリン (60°~205°) クリーニング用揮發油 (60°~120°) 等種々の製品がある。

ガソリン これは最も重要なもので原油の普通の蒸溜で得られる量では不足であるから、(1) 分解ガソリン, 接觸分解ガソリン等を製し、(2) **天然ガス**から壓縮法, 吸収法 (輕油に吸収させる), 吸着法 (活性炭に吸着させる) 等によつてガソリン分を回収して**天然ガソリン**を製し、(3) 或は人造石油からガソリンを製取し、(4) 更に最近にはブタノール, イソブチレン, 分解ガス等から**イソオクタン** $CH_3 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$ を合成して高オクタン價のガソリンを製するようになった。

(2) **燈油 (Kerosine)** 燈油は燈用, 石油發動機用, 石油乳劑用, 機械

- 1) **接觸分解** 最近には燈油, 輕油等を450°C位で觸媒 (活性白土とモリブデン) に通じて接觸分解を行わしめ、高オクタン價の航空機用ガソリンを製するようになった。
- 2) **オクタン價** 燃料油のアンチノック性を示す數で、或燃料油がイソオクタンと正ヘプタンの或割合の混合物と等しいアンチノック性を示すときその混合物中のイソオクタンの%を以てその燃料油のオクタン價とする。航空機用ガソリンにはオクタン價90以上のものがある。オクタン價の高いガソリンは氣筒内で高壓縮に耐え、ノッキングを起さないから熱効率良く、高性能を發揮することができる。

洗淨用等に用いられる。

(3) 軽油 (Gas oil) 軽油は漁船發動機用, セミディーゼル機用, ガス増熱用等に用いられる。

(4) 重油製品 重油はディーゼル機用燃料, 船舶燃料, 潤滑油 (スピンデル油, マシン油, シリンダー油, グリース等), 變壓器油, 流動パラフィン, ワセリン, 固体パラフィン, アスファルト等を造るのに用いられる。

パラフィン及び石油ピッチ メラフィン基原油の重油分を真空蒸溜して, 溜出油を -10°C 位に冷却してパラフィンを品出させ, その壓搾油から潤滑油を製する。重油分の蒸溜残渣が石油ピッチであつて, 煉炭用, 塗料用, 炭素電極用等にする。

アスファルト アスファルト基原油の重油分を真空又は蒸氣蒸溜して潤滑油分等を溜出させた後に罐内に得られるものを直溜アスファルト (Straight asphalt) と稱し, 重油の蒸溜中に 250°C 以下の温度で空気を吹き込んで酸化重合させたものをブローンアスファルト (Blown asphalt) と稱する。アスファルト乳劑は加熱熔融したアスファルトに石鹼, 硫酸化油等の乳化劑を溶かした温水を加え激しく振盪して造り, 道路の簡易舗装に用いる。

6. 人造石油 人造石油の製造法として主要なものは次の4種である。

(1) 頁岩油 (Shale oil) 滿洲の撫順には露天掘炭坑の上層に大量の油頁岩を産する。この油頁岩は約6%の油分を含み, 乾溜によつて油を探ることが出来る。

(2) 石炭の低温乾溜 石炭を 500°C 位で乾溜すると半成コークスと低温タールが得られる。低温タールは石油原油に似たもので主としてナフテン族及びパラフィン族炭化水素より成つている。但しこの外に多量のフェノール類及び不飽和化合物を含んでいる點が石油と異つている。低温タールを適當に分溜すると揮發油, 重油, パラフィン, ピッチ等が得られる。又低温タールを高壓水素添加すると揮發油に變化させることができる。

(3) 石炭油化法 これは石炭の水素添加法 (Hydrogenation of coal)とも稱せられ獨逸のベルギウス (Bergius) が發明したのでベルギウス法とも稱せられる。高壓罐に粉狀の石炭とタールとを混ぜた泥狀物を入れて酸化鐵等

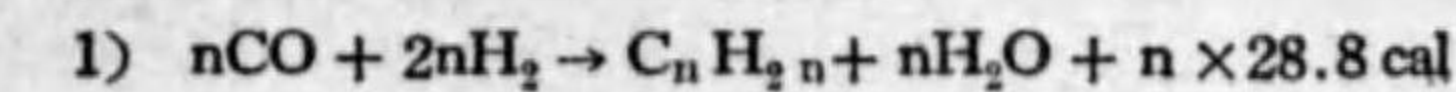
の觸媒の存在の下に $150\sim 250$ 氣壓の水素を送入して $400\sim 450^{\circ}\text{C}$ に加熱すると, 石炭の炭素に水素が添加して炭化水素の混合物となり石油の原油に似たものが得られる。この方法によれば多量のガソリンを生産することができ, 獨逸ではロイナベンジン (Leuna benzin) と稱して大量に造られていた。

(4) 合成法 獨逸のフィッシャー (Franz Fischer) が發明した方法であつてフィッシャー法とも稱せられる。水性ガス, コークス爐ガス等を原料として大體水素2容と一酸化炭素1容の割合の混合物を造り, これを 200°C 位に保つた觸媒 (Ni, Co, Fe, Cu, Mn, Th 等) の上に常壓で通すると發熱反應を起して, 揮發油を主體とする油が生成する¹⁾。合成油は主としてオレフィン族及びパラフィン族炭化水素より成り, これから多量のガソリンと少量の重油及びパラフィン等が製出される。

7. 石油代用燃料 石油を節約するためにその代用として用いられるものであつて, 使用の目的, 場所その他の事情に應じて固体, 液体, ガスの各種燃料が用いられるわけであるが, こゝではガソリンの代用として主要な液体燃料を數種あげることとする。

(1) アルコール 廢糖蜜, 甘藷, 馬鈴薯等の炭水化物から醱酵によつて造られ, ガソリンに混じて自動車用の燃料とし, また種々の熱用, 動力用として用いられる。アルコールとエーテル (アルコールから造る) との混合物もガソリンの代用として發動機などに用いることができる。

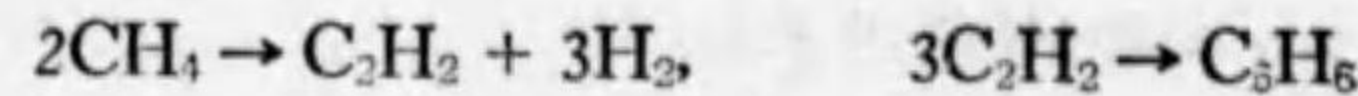
(2) メタノール 水性ガス, コークス爐ガス等を原料として水素2容と一酸化炭素1容の割合の混合物を造り, これを亜鉛, 銅, クロム等の酸化物を觸媒として $300\sim 400^{\circ}\text{C}$, $150\sim 200$ 氣壓で反應させるとメタノールができる。



メタノールはガソリンの代用燃料となり、また溶剤、ホルマリン等の製造原料となる。

(3) **ベンゾール** ベンゾールは空気との混合気が高圧縮に耐え、ノッキングを起さないから優良な内燃機燃料である¹⁾。しかしベンゾールは染料、醫藥等の製造原料としても重要であつて充分な量が得がたいものである。ベンゾールの増産法としては、(1) コールタール及び石炭ガスから最大量のベンゾールを回収すること²⁾、(2) ベンゾールを合成すること等があげられる。

ベンゾールの合成 (1) **アセチレン**を原料とし、活性炭等を觸媒として700°C位で加熱重合させる。(2) **メタン**の熱分解によつてベンゾールを得る。この場合はメタンから一旦アセチレンを生じ、これが重合してベンゾールとなるのである。



第4節 石炭ガス

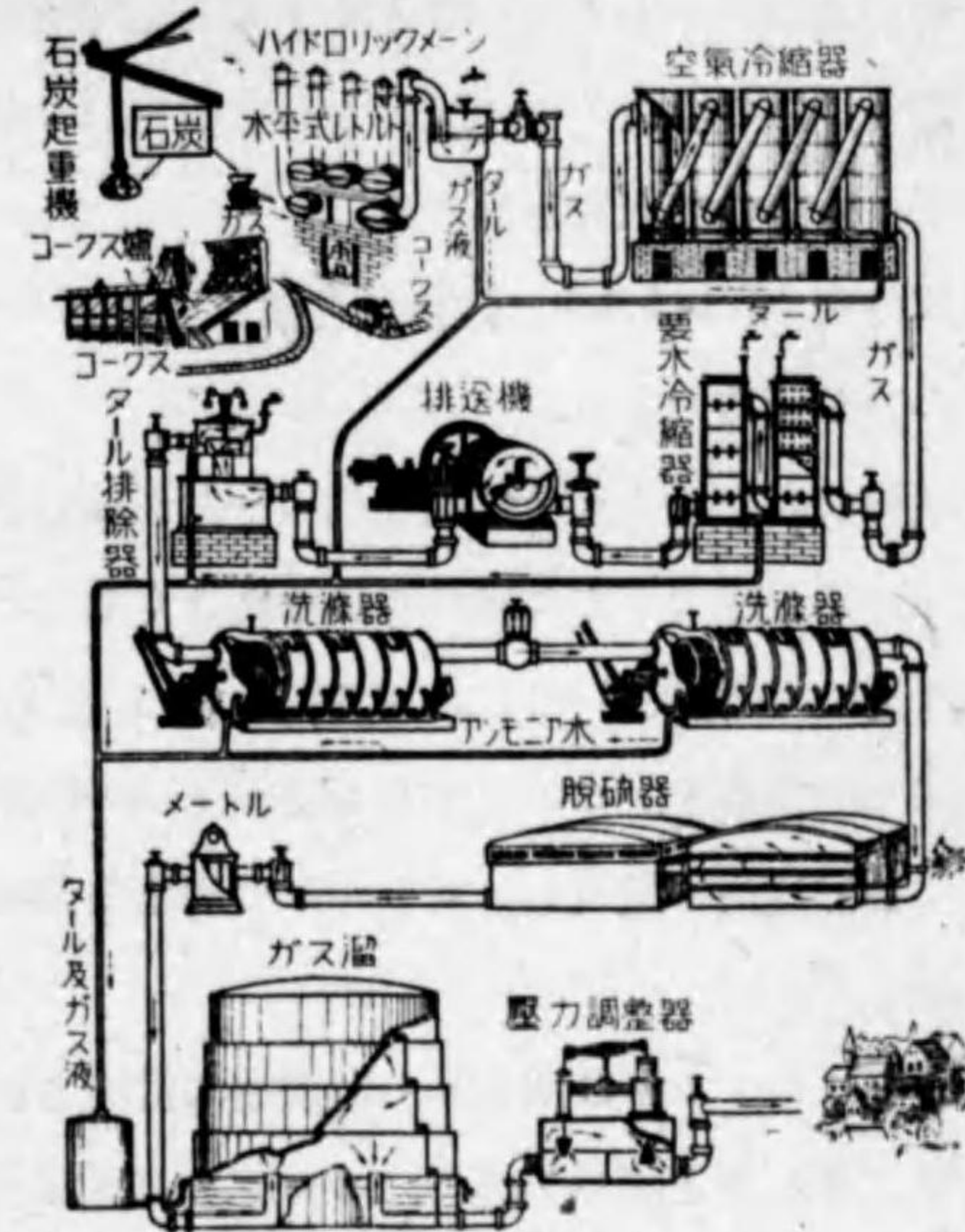
1. **總説** 石炭ガス及びコークス爐ガスは共に石炭を乾溜して得られるガスであつて、水素、メタン及び一酸化炭素を主成分とするガスである。石炭を乾溜すればガスのほかにアンモニア、コールタール、コークス等の有用なものが同時に得られるから極めて有利である。石炭ガスは都市家庭燃料として甚だ合理的な燃料である。

石炭(100t)	—ガス (15t, 40000 m ³) ……燃料
	—アンモニア液 ……硫安 (1t)
	—タール (5t) ……染料, 火薬, 醫藥等
	—コークス (65t) ……燃料, 冶金用, その他工業用

1) ガソリンに 20~80% のベンゾールを混合して航空燃料に用い得る。
2) 石炭ガスからベンゾールを回収するには活性炭にベンゾールを吸着せしめ、後水蒸氣を通じて脱着せしめて取る。

2. 石炭ガス製造順序

(1) 石炭を**レトルト**又は**室爐**(コークス爐)に入れて1000°C位に加熱し、(2) 溜出物を**冷却**して**ガス液**(アンモニア液)、**タール**等を分け、(3) 更に**タール排除器**でタールを完全に除去し、(4) 又**洗滌器**で油、水等を用いて**ナフタリン**、**アンモニア**等を全部除き、必要の時はベンゾールを回収し、(5) 最後に**水酸化鐵**の細粉を入れた**脱硫器**に通じて**硫化水素**を除去して**ガス溜**に溜める。



第82圖 石炭ガス製造順序

3. **乾溜レトルト** 乾溜を行うにはレトルト又は室爐(149頁)を用いる。レトルトは耐火材料で造つた筒状のものであつて、水平式、傾斜式、直立式等種々の型式があるが、小規模には水平式レトルトが簡便で都合よく、大規模には直立式連続作業のレトルトが種々の點で好成績があげられる。

(1) **水平式レトルト** 耐火粘土又は珪石煉瓦で造つた細長い水平筒状のレトルトで、長さ3~6m、断面はD字形又は卵形で容量は石炭200~800kg、乾溜時間は4~8時間である。



第83圖 水平式レトルト

これらのレトルト6~12本を1組として爐の中に水平に置き、爐の中央下部に設けた發生爐からのガスを燃してレトルトの周囲を加熱する。

(2) 直立式レトルト 連続式と回分式とあるが、連続式の方が優秀である。

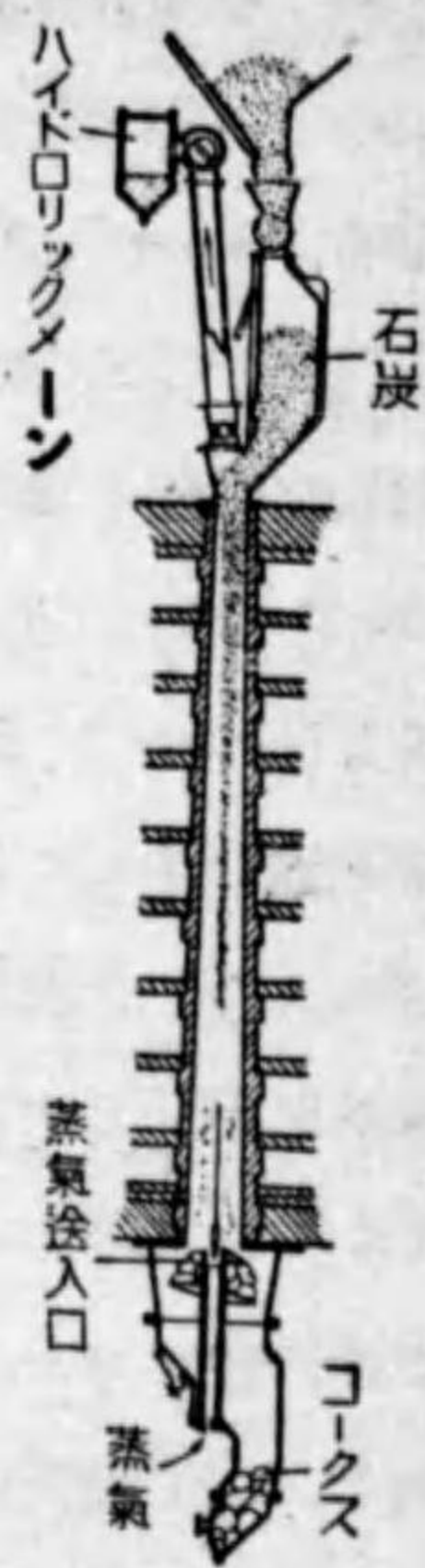
連続式直立レトルトは高さ約7~7.5m、断面は楕圓形又は長方形で下方に向つて幾分大きくなつていて、裝炭量は1晝夜3~12t、ガス發生量1晝夜約1500~5000m³である。このようなレトルト4~8本を1組として加熱爐内に配列し、レトルトの周囲を發生爐ガスで加熱する。

石炭はレトルトの頂部から連続的に供給されて乾溜を受け、ガスが上部から逃れ、コークスが底部から自動的に排出される。なおレトルトの底部から水蒸氣を送つて赤熱コークスの消火を行うと同時に水性ガスを發生せしめてガスの増産をはかる。これをスティーミング(Steaming)と稱する。

4. ガスの精製法 レトルトから出たガスはタール、水蒸氣、アンモニア、硫化水素、シアン化水素等を含むからこれらを除くために各種の装置を順に通して精製する。これらの装置をガスの通る順に列挙すると次のようである。

(1) ハイドロリックメイン (Hydraulic main) レトルトまたは室爐から出たガスは昇管 (Ascension pipe) を経てハイドロリックメインと稱する水樋に集り、こゝでタールと水蒸氣の大部分を凝縮する。

(2) 冷縮器 次に空氣冷縮器 (Air condenser) に入り外圍の空氣で冷却され、更に要水冷縮器 (Water condenser) に入り、水を通した多數の鐵管に觸れて冷却され、タール、水蒸氣等が凝縮除去される。



第84圖 直立式レトルト

(3) 排送器 (Exhauster) ガスをレトルトから吸引してこれをガス溜まで送り込む機械で、翼の回転によつて動作するものである。

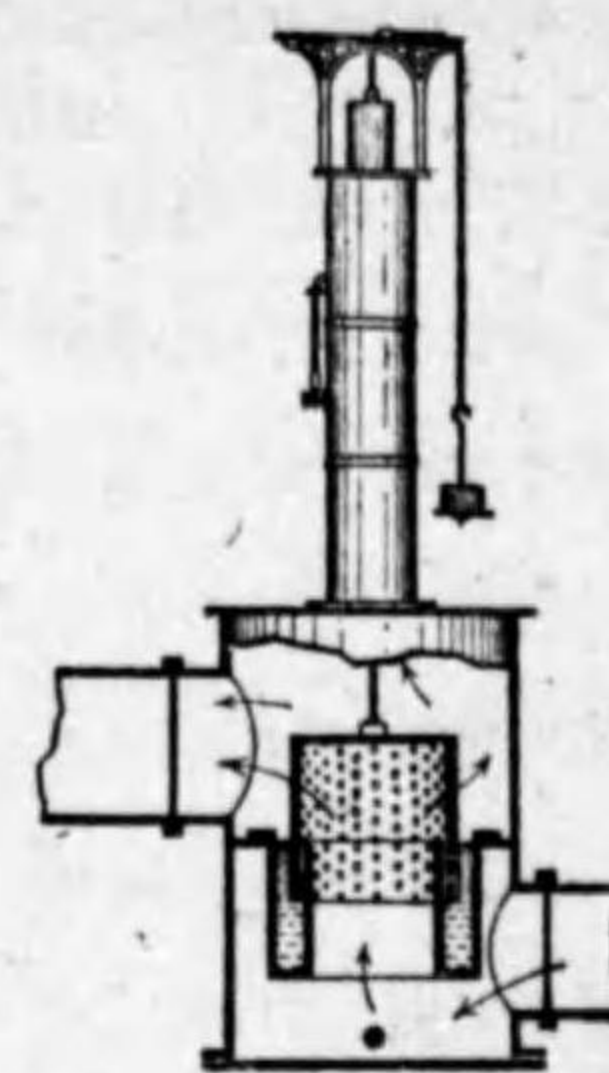
(4) タール排除器 (Tar extractor) 金網と孔あき鐵板を間隙をおいて重ね合せて造つた籠状のものを半ば水に浸し、ガスを籠内に送り金網で細流となして孔あき鐵板に衝突させて霧状のタールを鐵板に附着せしめて除去する。

なお霧状タールを除去するにはガスに回轉流を起させて遠心力ではねつけて取る法、温いタールを噴霧状となして温いガス中に噴射せしめて除去する法、コットレルの電氣收塵法等が行われる。

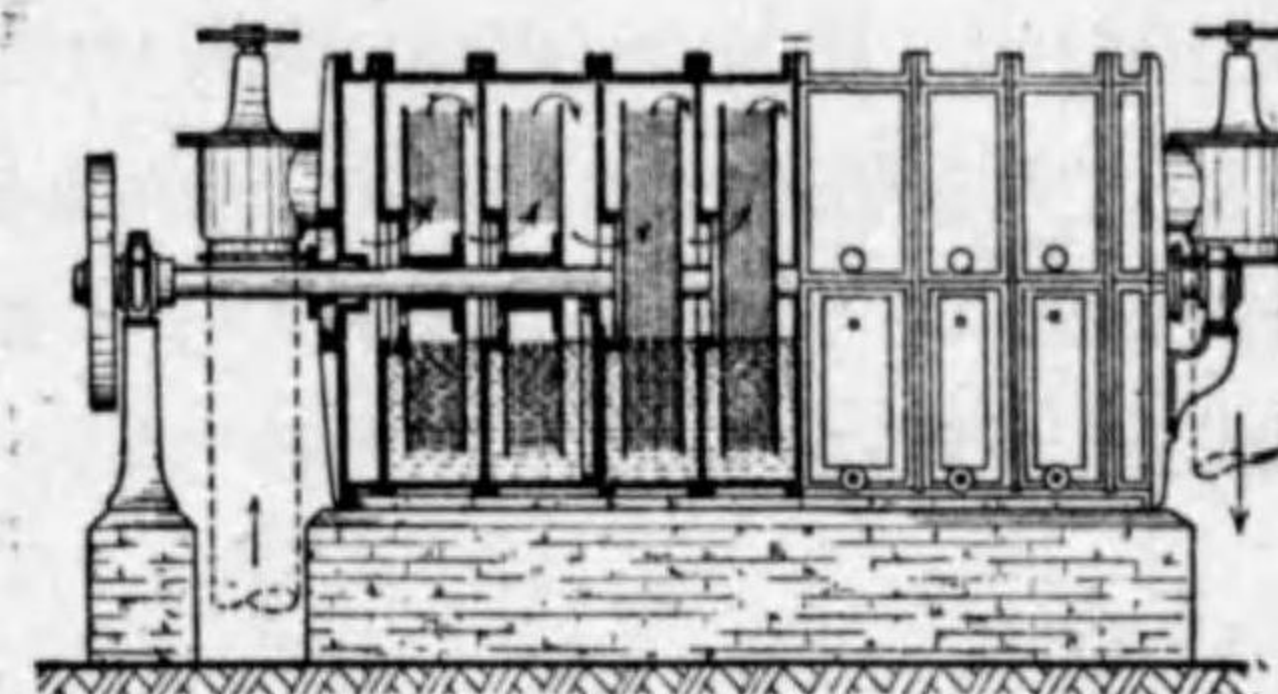
(5) 洗滌器 (Scrubber) ガス中に残つているナフタリン、アンモニア等を完全に除去し又ベンゾールを回収する目的でガスを水、油等で洗う装置である。普通の洗滌器は横置圓筒の容器を數室に區分して下半部に液體を容れ、多數の圓板を回轉しながらその濡れた面にガスを接觸させるようにしたものである。

アンモニアの回収 洗滌器に水を容れてアンモニアを溶かして取る。このアンモニア水はガスの冷縮によつて生ずるガス液と共に蒸溜に附してアンモニアを回収し、これを硫酸に飽和させて硫酸にする。

なお直接法と稱してガス液やアンモニア水を生ぜしめぬように、レトルトから出るガスを露點以上の温度で温かいタールの噴射等によつてガス中のタールだけを除いた後、



第85圖 タール排除器



第86圖 ガス洗滌器

ガスを直接硫酸に通じて硫酸を得る方法も行われ、また半直接法と稱してガス液を生ぜしめ、アンモニア洗滌器の代りに飽和器を用いてガス中のアンモニアを硫酸に吸収させ、ガス液を蒸溜して生ずるアンモニアも共に飽和器に送る方法も行われている。

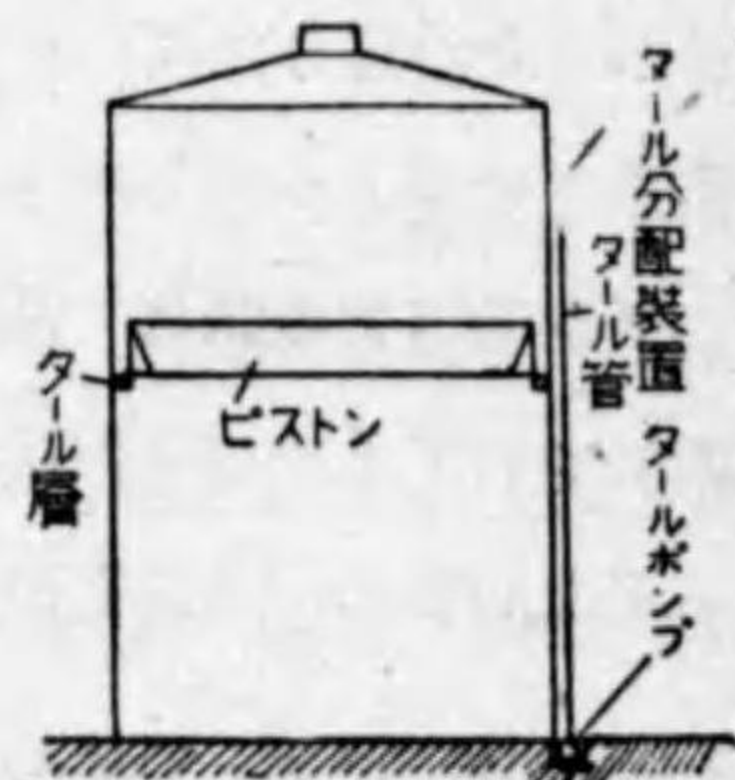
ナフタリンの除去 ガス中に残っている微量のナフタリンは弁その他の箇所に沈積して支障を來たすおそれがある。ナフタリンを除去するにはタールを蒸溜して得られるアンスラセン油 (270~350°C の溜分) を洗滌器に容れてガスを洗滌すればよい。

ベンゾールの回収 ガスからベンゾールを回収したい場合にはタールを蒸溜して得られる 200~300°C の溜分を洗滌油として用いてベンゾールを吸収させる。また脱硫後に活性炭で吸着させて取ることもできる。

(6) **脱硫器 (清浄器, Purifier)** ガス中の硫化水素は鐵管等を腐蝕し、燃焼後は亞硫酸ガスを生じて不都合であるから脱硫器を用いてこれを除去する。普通の脱硫器は水酸化第二鐵の粉を鋸屑に混ぜて數段の木格子の上のせこれにガスを接觸させるようにした浅い鐵箱である。ガス中の硫化水素は水酸化第二鐵に作用して硫化鐵、硫黄等となつて除かれる。脱硫剤の効力が弱くなつたら水分を與えて空氣にさらしておけば硫化鐵が酸化作用を受けて硫黄を遊離し、水酸化第二鐵が再生されて脱硫力が或程度回復する。なお脱硫器ではシアン化水素もシアン化鐵となつて除去される。

濕式脱硫法 コークスを充填した塔の上方から約2%の炭酸ソーダ溶液を注下し、下方からガスを送つてこれに接觸させる。硫化水素は NaHS となつて吸収され、シアン化水素は NaCN となつて吸収される。これらを吸収した液を別の塔に送つて下から空氣を通ずる。液から硫化水素、シアン化水素等が逃れて炭酸ソーダが再生される。濕式脱硫法を行つた後に前記の乾式脱硫法を行えばガスの精製は一層完全となる。

(7) **ガス溜 (Gas holder)** 普通は水封の有水式ガス溜であるが、近年は無水式のものも



第87圖 無水式ガス溜

用いられる。これは高い圓筒形の鐵函の中に周圍と密合するピストンをはめ、ガスの増減に應じてピストンが上下するようにしたもので、ピストンを氣密にするためにガス溜の内壁に沿つて絶えずタールを流下させるのである。無水式は有水式よりも丈夫な構造にできるので、大型のものを造つても暴風などに對して安全である。

5. 石炭ガスの成分

石炭ガスの成分組成は大體次のような範圍である。

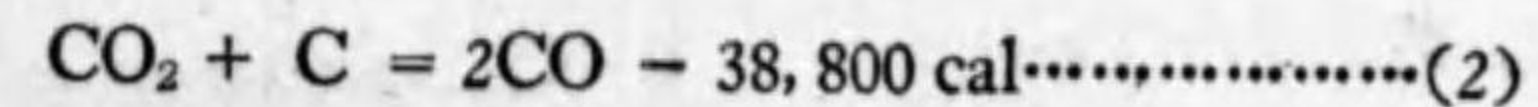
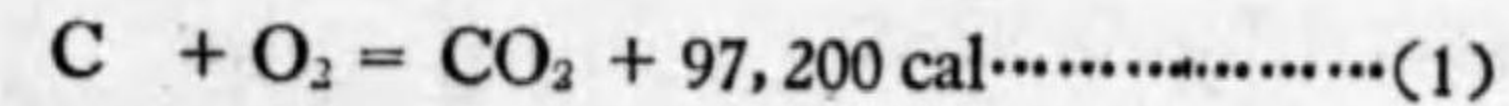
第11表 石炭ガスの組成

水素	メタン	一酸化炭素	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ 等	N ₂ , CO ₂ , O ₂ 等	發熱量 k cal/m ³
45~50%	25~30%	7~10%	2~4%	5~10%	4000~5000 ¹⁾

第5節 發生爐ガス

1. **總説** 發生爐ガス (Generator gas; Producer gas) は石炭、コークス、木炭等の炭素質原料を高温度に保ちながら空氣を送入して得られるガスであつて、一酸化炭素と窒素を主成分とし、工業用、動力用等として廣く用いられるガス燃料である。

2. **發生爐ガス生成反應** 熱した炭素に空氣を通ずると先ず炭酸ガスを生じ、これが高温の炭素の層を通過するときに炭素と反應して一酸化炭素を生ずるのである。

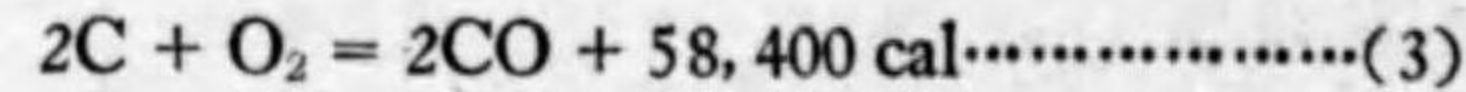


(1) の反應は發熱反應であるから平衡状態を考えると低温の方が炭酸ガスの生成量が多いわけであつて、(2) の反應は吸熱反應であるから高温でなければ一酸化炭素の生成量は多くならないわけである。そしてこれを實際につ

1) 東京都のガスは以前 3600 位の發熱量であつたが、熱量制を採用してから 4200 (=0.42 熱位) に上げた。

いて調べて見ると温度が 500°C 以下では殆んど炭酸ガスのみが生成し、800°C 位から一酸化炭素の生成量が次第に増加して 1000°C 以上になると殆んど一酸化炭素のみが生成するようになる。従つて炭酸ガス含有量の少い發生爐ガスを得るためには爐の温度を高温に保つ必要がある。

然るに(1)と(2)の反應を合せて考えると次の(3)式のようになり結局全體として相當の熱が發生することとなり、炭層は自然に高温に保たれるのであつて、外部から加熱する必要は少しもないのである。

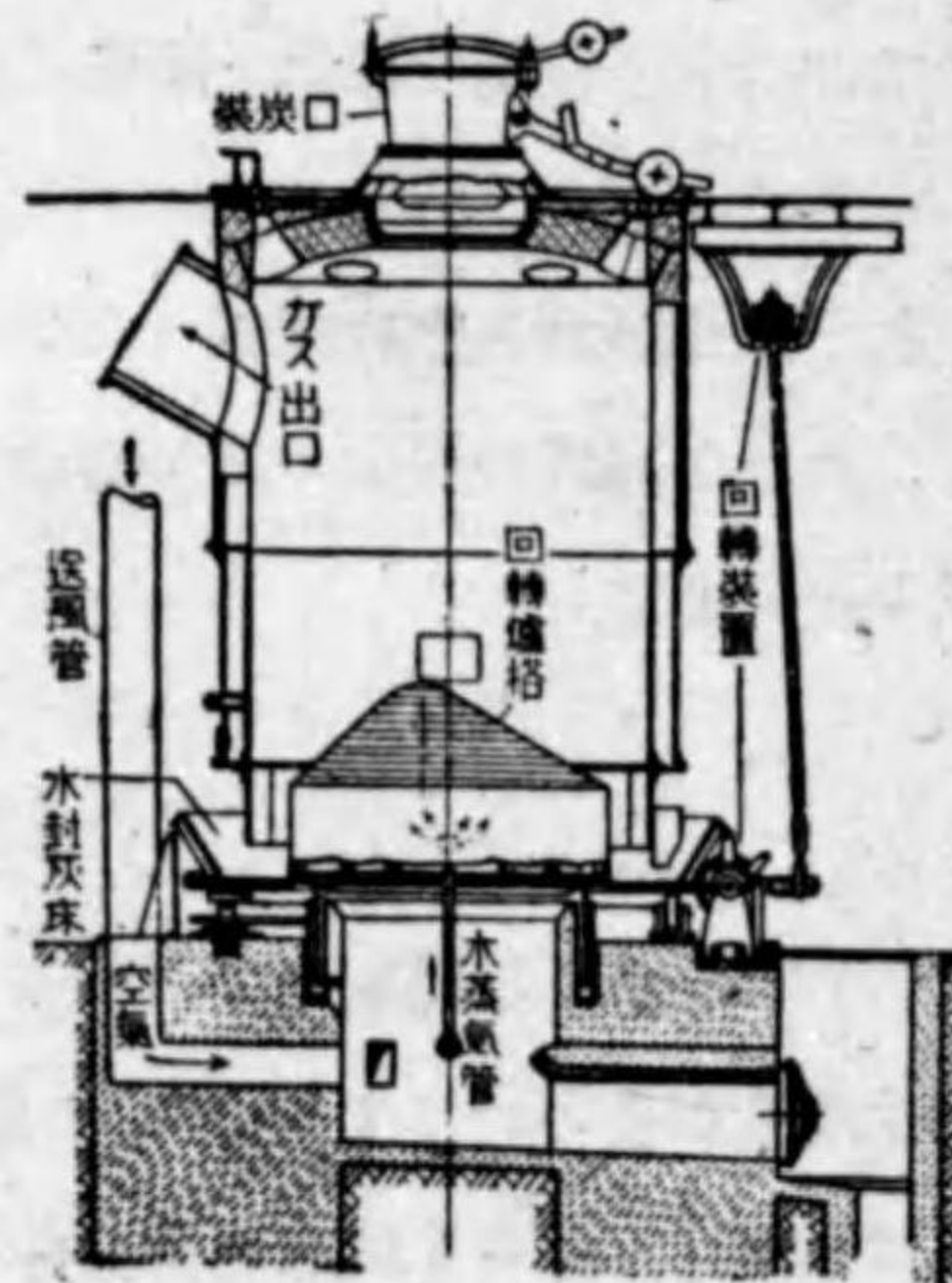


實際には反應熱のために温度が昇り過ぎて爐が破損するおそれがあるから、送入空氣に少量の水蒸氣を混入して水性ガス生成の吸熱反應を或る程度起させて爐の過熱を防ぐのである。従つて發生爐ガスには水素も含まれてくる。但し水蒸氣の混入量が多過ぎると爐の温度が下りすぎて炭酸ガスの生成量が多くなりガスの品質が悪くなる。

3. **ガス發生爐 (Gas generator; Gas producer)** ガス發生爐は直立圓筒形の爐室から成り、内面に耐火煉瓦を張り、上部に裝炭口とガス出口を設け底部に爐格子、灰床及び送風孔を設けたものである。送風は送風機等による吹込式と、煙突その他による吸引式とがある。又爐格子には固定式、回轉式、灰床には水封式、乾式等がある。

4. **發生爐ガスの組成**

發生爐ガス生成反應が前記(3)式に従うものと假定し、酸素の代りに空氣を用い、且つ水蒸氣を送入しないものとすれば、發生爐ガスの組成は計算上 CO 33%, N₂ 67% となるはずであ



第88圖 ガス發生爐

る。しかし實際には水蒸氣を送入するから水素を含み、また原料として石炭等を使用する場合にはメタン等をも含むに至る。發生爐ガスの組成の實例を示すと第 12 表のようである。

第 12 表 發生爐ガスの組成

原 料	CO %	CO ₂ %	CH ₄ %	H ₂ %	N ₂ %
石 炭	25~30	2~5	3~7	10~15	50~60
コ ーク ス	20~30	3~8	0~2	10~15	50~65
木 炭	25~30	1~3	0	10~13	55~63

5. **發生爐ガスの發熱量** もし發生爐ガスが一酸化炭素 33%, 窒素 67% より成るガスであると假定すれば一酸化炭素の發熱量が 3034 kcal/m³ であるから發生爐ガスの發熱量は 3034×33/100=1001 kcal/m³ となるはずであるが、實際には水素等を含んでいるからこれよりも發熱量は高くなり、大體 1200~1400 kcal/m³ の範圍である。發生爐ガスは第 13 表に示すように他のガス燃料に比較して甚だ發熱量の少いものである。

第 13 表 各種のガスの發熱量

ガ ス	發熱量(kcal/m ³)	ガ ス	發熱量(kcal/m ³)
エ タ ン	16610	天 然 ガ ス	7000~16000
エ チ レ ン	14900	油 ガ ス	8000~12000
ア セ チ レ ン	13800	石 炭 ガ ス	4000~ 5000
メ タ ン	9527	混 成 ガ ス	3000~ 3500
水 素	3052	水 性 ガ ス	2700~ 2900
一 酸 化 炭 素	3034	發 生 爐 ガ ス	1200~ 1400

6. **發生爐ガスの用途** 發生爐ガスは多量の窒素を含み發熱量は小さいが、製造が簡単であるから工業用その他に廣く用いられる。主な用途をあげると次のようである。

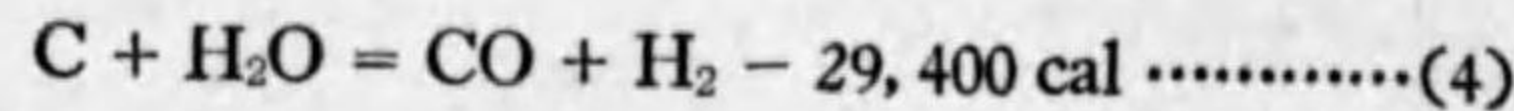
(1) **爐の加熱用** 製鋼, ガラス製造, その他工場に於ける熱用等。

- (2) **ガス機関用** 工場の簡単な動力源として用いる。
- (3) **代用燃料** ガソリンの代用として木炭自動車等に用いる。
- (4) **窒素原料** アンモニア合成等に於ける窒素の原料とし、また発生爐ガスの一酸化炭素で水を分解して水素を製造する。

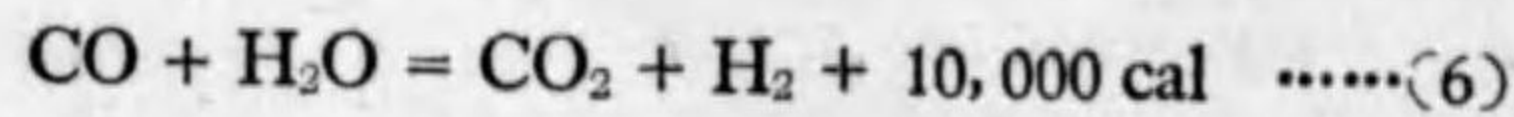
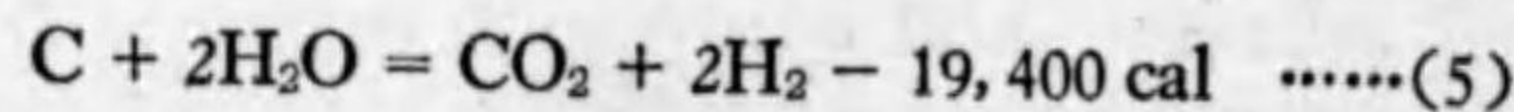
第6節 水性ガス

1. **總説** 水性ガス (Water gas) は強熱したコークスまたは石炭に水蒸氣を送入して得られるガスであつて、水素及び一酸化炭素を主成分とし、石炭ガスの混用として用いられ、又水素、合成アンモニア、メタノール、人造石油等の製造原料として用いられる。

2. **水性ガス生成反應** 高温の炭素に水蒸氣が作用するときは次のような吸熱反應が起る。



この吸熱反應によつて爐の温度が下降すると上記の CO 生成の反應速度が減退するのみならずまた次のような反應も起つて CO₂ の量を増してくる。

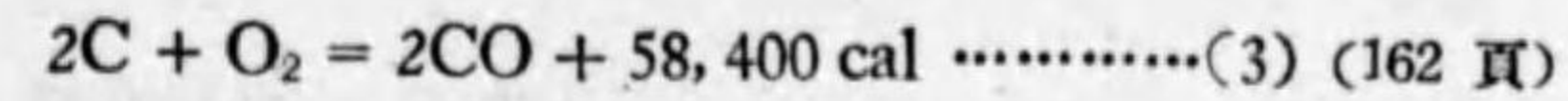
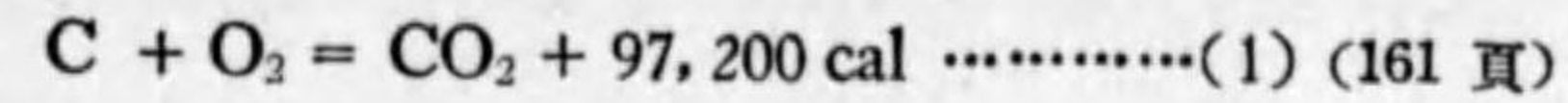


従つて炭素によつて水蒸氣が分解される率と、生成ガスの成分組成とは爐の温度によつて變化するものであつて、第 14 表に示すようになる。

第 14 表 爐の温度と水性ガスの組成

温度 °C	H ₂ O 分解率%	H ₂ %	CO %	CO ₂ %
674	8.8	65.2	4.9	29.8
758	25.3	65.2	7.8	27.0
838	41.0	61.9	15.1	22.9
954	70.2	53.3	39.3	6.8
1,010	94.0	48.8	49.7	1.5
1,125	99.4	50.9	48.5	0.6

爐の温度が下降すると水蒸氣の分解が悪くなるから適當な時期を見計つて (例えば 800°C 位に下つたとき) 水蒸氣の送入を止め、爐内に空氣を送入して次の (1) 又は (3) の發熱反應を起させて炭層を高温に保つ必要がある。

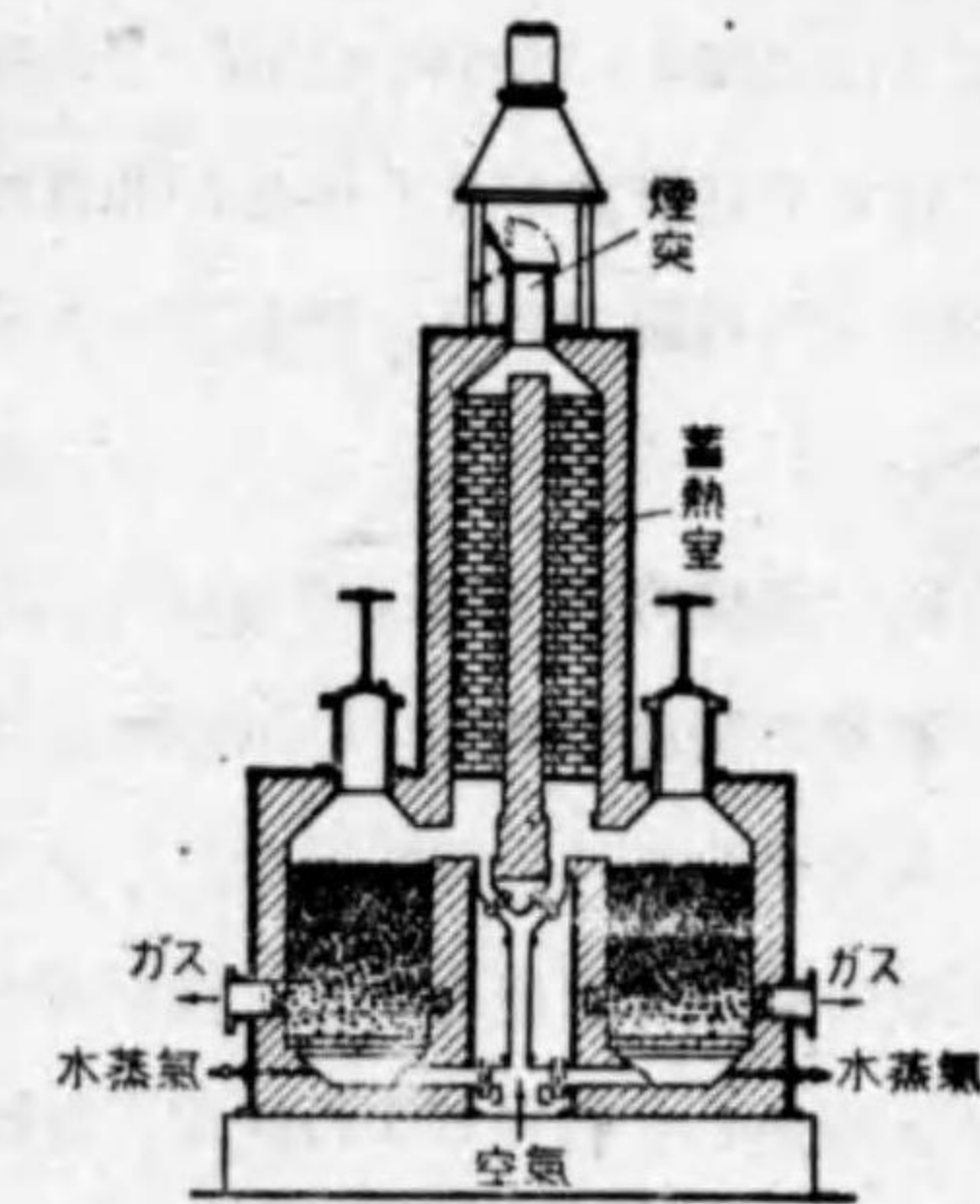


そして (1) の場合には排出ガスを廢棄し、(3) の場合には排出ガスは發生爐ガスに相當するガスであるから別に燃料として利用する。

3. **水性ガス發生爐の取扱方** 水性ガス發生爐の取扱方は水蒸氣送入と空氣送入とを交互に行うのが特徴である。又水蒸氣送入は上向と下向とを行つて炭層の温度下降を均一ならしめることも肝要である。水蒸氣送入 (Run) によつてガス製造 (Make) を行う期間を製造期 (Make period) と稱し、空氣送入 (Blow) を行う期間を送風期 (Blow period) と稱しこのとき生ずるガスを排出ガス (Blow gas) と稱する。排出ガスとして CO₂ を生成させるか又は CO を生成させるかによつて水性ガスの製造法には次の 2 種の方式がある。

(1) **炭酸ガス法** 送風期に炭酸ガスを生成させる方式で、炭層を薄くし、製造期を長くし (7~9 分)、送風期を短くして (1~2 分) あまり高温にならぬようにして CO₂ の生成條件に適應させ、排出ガスを煙突に廢棄する。

第 89 圖はこの一例であつて、製造期には水蒸氣を先ず右側爐底から上向に送し蓄熱室をへて左側爐底に下向に通じ、次の製造期には左側爐底から上向に送入して右側爐で下向とする。送風期には左右の爐底から同時に空氣を送つて炭酸ガスを生成させ



第 89 圖 水性ガス發生爐 (説明本文)

蓄熱室をへて煙突に逃がす。

(2) 一酸化炭素法 送風期に一酸化炭素を生成させる方式で、炭層を厚くし、製造期を短かくし(5~6分)、送風期を長くして(2~3分)高温を保つてCOの生成条件に適慮させ、排出ガスは増熱水性ガス製造の増熱器又は送水蒸気等を加熱する燃料として利用する。

4. 水性ガスの成分 水性ガスの成分は理想的には一酸化炭素 50%、水素 50%であるはずで、従つてその発熱量は 3067 kcal/m^3 であるはずであるが、実際には空気送入の残りがあり、また炭酸ガス、メタンの生成等もあるから大體次のような成分になる。(コークス使用の場合)

CO 40%, H_2 49%, CO_2 5%, N_2 5%, CH_4 , O_2 等 1%

5. 増熱水性ガス (Carburetted water gas) コールタールを蒸溜して得られるタール油、または石油軽油等の油類を増熱器 (Carburetter) 中の熱した煉瓦積に接触させて分解し、得た炭化水素のガス(油ガス)を水性ガスに混じて発熱量を増加させたものを増熱水性ガスと稱し、石炭ガスの代用又は混用として用いる。発熱量は水性ガスが約 2,800 であるのに對して増熱水性ガスは $5000 \sim 5500 \text{ kcal/m}^3$ である。増熱水性ガスの製造は石炭ガスの製造に比して建設費が少く製造が簡単であるから石炭ガス需要の増減に備える手段として有益である。但しタール油、石油等が缺乏の場合はこの限りでない。

6. 混成ガス (Mixed gas)

石炭の完全ガス化 (Complete gasification of coal) 一つの装置で石炭の乾溜とこれによつて得たコークスの水性ガス化とを同時に行わせる方法を石炭の完全ガス化と稱し、得たガスを混成ガスという。混成ガスはそのまま又は増熱して石炭ガスの代用、混用に用い、又高温を要する加熱爐等の燃料とし、また水素を得る原料として用いることもできる。

完全ガス化爐 1個の直立圓筒形の爐であつて、頂上から石炭を入れ、上

方のレトルトの部分を外熱又は内熱して低温乾溜を行わせ、生成した半成コークスが爐の下方發生爐の部分に達し水蒸気的作用を受けて水性ガスを発生するようにしたものである。

第90圖に示したものは蓄熱室を備えた外熱式のもので、水性ガスの送風期に一酸化炭素法によつて生成した排出ガスを二次空気で燃焼させて蓄熱室を加熱するようにしてある。製造期には交互に上向及び下向送入を行うものである。なおこの外に下方の發生爐で生成した熱ガスを上方レトルトの内部に通じて加熱を行う内熱式の完全ガス化爐も造られている。

混成ガスの組成 混成ガスは石炭ガスと水性ガスの混合したものと同様であつて、大體次のような組成を有し、発熱量は $3000 \sim 3500$ である。

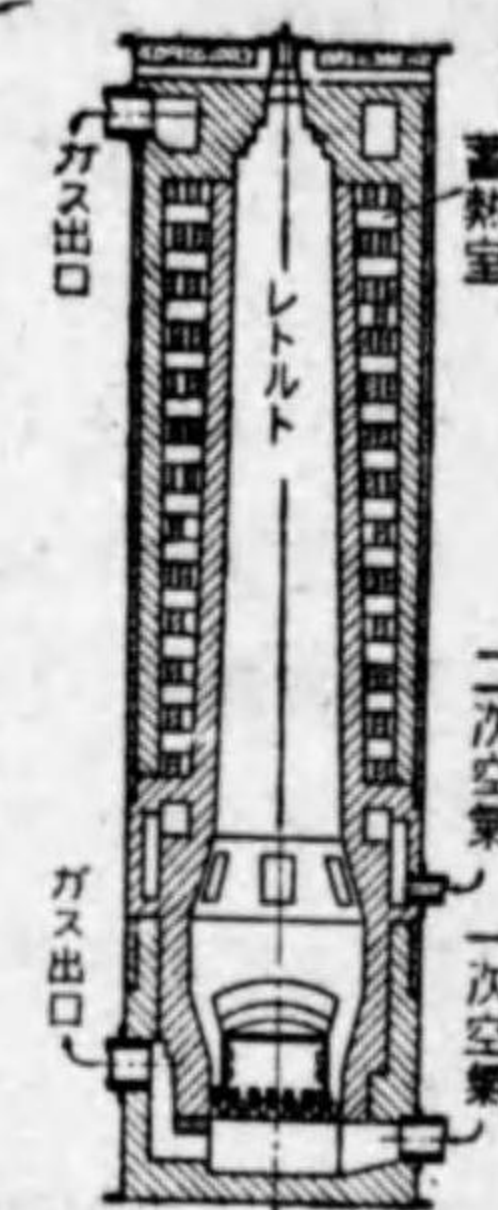
H_2 35~45%, CO 25~35%, CH_4 8~15%, C_nH_m 1~3%, CO_2 4~10%, N_2 5~10%

第7節 特殊ガス燃料

1. 空氣ガス (Air gas) これは揮發油に空氣を通じて得られるガスであつて、石炭ガスが得られないような場合に實驗室等で簡易な装置で製造して燃料ガスとして用いる。空氣ガスの発熱量は $2000 \sim 3000 \text{ kcal/m}^3$ である。

2. 油ガス (Oil gas) 油ガスは石油軽油、タール油、褐炭タール等の油類を加熱分解して得られるガスであつて、水素、メタン、エチレン等の種々の炭化水素を主成分とし、ガス燃料として用いられ、また水性ガスの増熱用などに用いられる。

ブラウガス (Blau gas) 油ガスの一で、輕油を 600°C 位で熱分解して得られ、普通は 100 氣壓位に壓縮液化しポンプに容れて使用する。用途は燈



第90圖
完全ガス化爐

用, 加熱用, 動力用等である。

3. **アセチレン** (Acetylene) カーバイドに水を作用させて得られるガスであつて、¹⁾ 燈用, 酸素アセチレン²⁾ 焔等に用いられ, また自動車等の動力用として用いることもできる。

なおアセチレンは醋酸, アセトン, 合成ゴム, 合成樹脂等多くの有機化合物の**合成原料**として極めて重要なものである。

アセチレンはアセトンに溶解し易いから鋼製のポンプに珪藻土, 木炭等を充たし, これにアセトンを浸ませて 12~15 気圧でアセチレンを壓入して販賣する。

アセチレンの爆発性 アセチレンはその分解による發熱爆発性, 金属アセチライドを生成しその分解による爆発性, 空気との混合物の爆発性等を有し甚だ危険であるから注意せねばならぬ。アセチレンと空気との混合物に就て爆発範囲を見るに第 15 表に示すように水素に次いで大なるものであるから甚だ危険性が多いわけである。

第 15 表 ガスの爆発範囲 (空气中ガス含有量%)

ガス	水素	アセチレン	石炭ガス	メタン	アルコール	エーテル
範囲	9~71	3~52	8~19	6~13	3~14	3~8

4. **天然ガス** 天然ガスは多くは石油地方に産出するガスであつて, (1) **ガソリン分**を含むものは壓縮冷却, 軽油による吸収, 活性炭による吸着等によつてこれを回収し, (2) **不凝縮ガス**(メタン, エタン, プロパン等を含む) は熱用動力用等とし, またポンプに詰めて自動車用, 家庭用等の燃料とし, またカーボン黒の製造, 水素の製造, その他有機合成原料等に利用する。

1) $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \uparrow$

2) 酸素アセチレン焔は約 3300°C, 酸水素焔は約 2800°C, 電弧は約 4000°C

第 13 章 油 脂

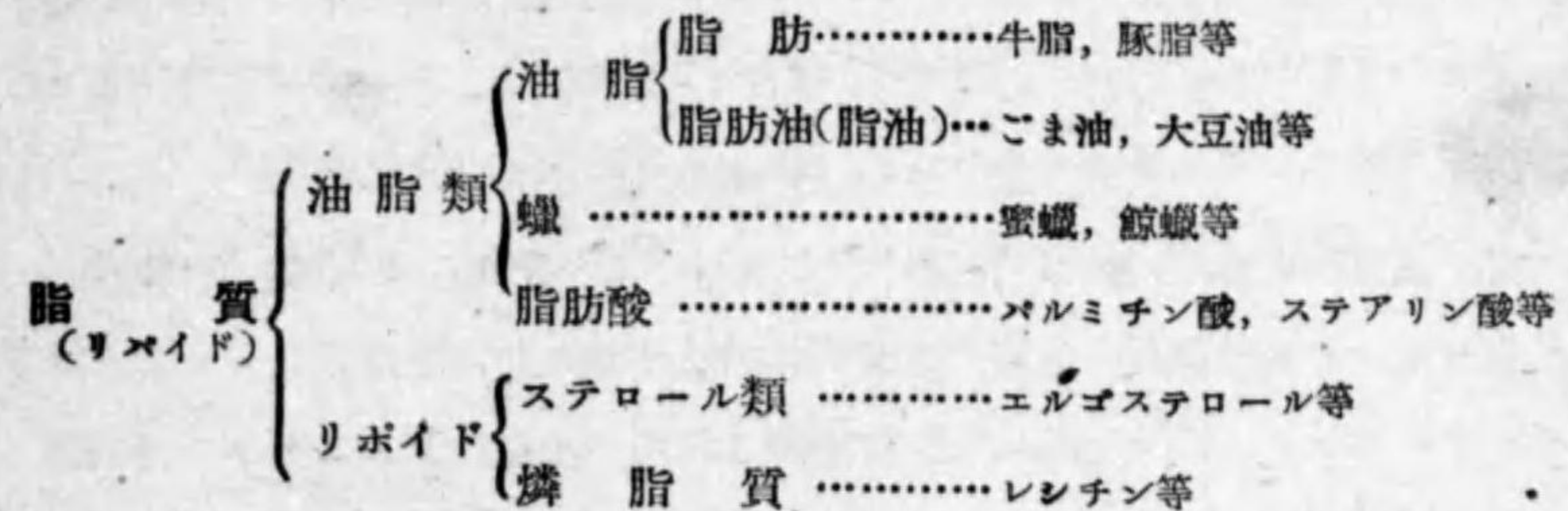
第 1 節 油脂の化学

1. **油脂類の意義** 脂肪酸のグリセリンエステル (**グリセリド** Glyceride ともいう) を**油脂** (Fats and fatty oils) と稱し, 液状のものを**脂肪油**又は**脂油** (Fatty oil) と稱し, 固状のものを**脂肪** (Fat) と¹⁾いう。

脂肪酸と 1 價の高級アルコールとより成るエステルを**蠟** (Wax) と²⁾いう。蠟は一般に硬くて融點が高い。よつて融點の高い, 硬い脂肪を蠟と誤稱されるものがある。例えば我が國特産の**木蠟**は主成分が**パルミチン酸**のグリセリド (**パルミチン**) であるから學術的には脂肪に屬するものである。

油脂, 蠟及び脂肪酸を總稱して**油脂類**と稱する。油脂類はエーテルに溶けるものであるが, エーテルに可溶性の物質としては油脂類の外にこれに類似した他の物質があつてこれを**類脂質**又は**リポイド** (Lipoid) と³⁾いう。リポイドには**コレステロール**, **エルゴステロール** (ビタミン D の母體) 等の**ステロール類**と**レシチン**等の**磷脂質** (Phospho-lipoid) (磷を含む) とがある。

これらのリポイド及び油脂類を總括して, **脂質**または**リポイド** (Lipide) と⁴⁾いう。



1) 天然の油脂は**混酸基グリセリド**で, $\text{CH}_2(\text{OR}')-\text{CH}(\text{OR}'')-\text{CH}_2(\text{OR}''')$ の構造を有する。
 2) セチルパルミテート $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}\cdot\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ (鯨蠟), ミリシルパルミテート $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}\cdot\text{C}_{30}\text{H}_{61}$ (蜜蠟) 等。

2. 油脂の應用 油脂類は動植物界に廣く分布し、これを採取して各種の用途に供することができる。油脂の應用としては次のようなものがある。

- (1) 食用 牛脂, 豚脂, 胡麻油, 大豆油, オリーブ油, バター等
- (2) 薬用 肝油(ビタミン栄養剤), 蓖麻子油(下劑), 羊毛蠟(膏藥)等
- (3) 頭髪用 香油, ポマード, 椿油等
- (4) 機械類の潤滑用 蓖麻子油, 鯨油, 牛脂等
- (5) 加水分解 して, 石鹼, グリセリン, 蠟燭等の製造
- (6) 水素添加 して硬化油となし, 人造バター, 石鹼, 蠟燭等の製造
- (7) 乾性油 を加工して, 塗料, 印刷インキ, リノリウム等の製造

3. 油脂の融點の相異並びに溶解性

(1) 融點相異の原因 油脂はこれを構成する脂肪酸の種類によつてその性状を異にする。油脂は一般に炭素数の多い高級脂肪酸のグリセリドであるが、その脂肪酸が飽和脂肪酸であるときは融點が高く固體をなし(脂肪)、不飽和脂肪酸であるときは融點が低くて液體をなす(脂肪油)。

油脂の成分として最も普通に含まれる脂肪酸は**パルミチン酸** $C_{16}H_{32}O_2$ 、及び**ステアリン酸** $C_{18}H_{36}O_2$ 等の飽和脂肪酸と、**オレイン酸** $C_{18}H_{34}O_2$ 、**リノール酸** $C_{18}H_{32}O_2$ 、**リノレン酸** $C_{18}H_{30}O_2$ 、**鯨酸** $C_{22}H_{34}O_2$ (辻本満丸博士発見) 等の不飽和脂肪酸である。そしてパルミチン酸、ステアリン酸等飽和脂肪酸のグリセリドを多く含むもの(牛脂, 豚脂等)は固體で、オレイン酸等不飽和脂肪酸のグリセリドを多く含むもの(植物油, 魚油)は液體である。

(2) 油脂の溶解性 油脂の特性は水に不溶で**エーテル**、**揮発油**等に溶けることである。この性質は油脂の工業的抽出法や定量法に應用され、またドライクリーニング(Dry cleaning)に應用される。油脂は**アルコール**には沸點に於てのみ溶け、冷アルコールには難溶である。

4. 油脂中の脂肪酸 油脂に含まれている脂肪酸は多くは**高級脂肪酸**(Higher fatty acid)である。但しバターの中には**酪酸** $C_4H_8O_2$ 、**カプロン**

酸 $C_6H_{12}O_2$ などの低級脂肪酸(Lower fatty acid)も含まれている。天然の脂肪酸はみな偶數の炭素原子を有する。これは生物體で脂肪が生成するのが、先ず炭水化物からアセトアルデヒド(炭素原子2個)を生成し、このアセトアルデヒドがn個縮合して生成するために $2 \times n$ 即ち偶數となるのであると考えられる。

脂肪酸には飽和脂肪酸 $C_nH_{2n}O_2$ と不飽和脂肪酸 $C_nH_{2n-2}O_2$ とあり、又 $C_nH_{2n-4} \sim C_nH_{2n-10}$ 等の**高度不飽和脂肪酸**(Highly unsaturated fatty acid)もある。主要な脂肪酸をあげると第16表のようである。

第16表 主なる脂肪酸

脂肪酸	名稱	分子式	融點	所在
(1) 飽和脂肪酸 $C_nH_{2n}O_2$				
酪酸	Butyric acid	$C_4H_8O_2$	-8°	バター
カプロン酸	Caproic acid	$C_6H_{12}O_2$	-2	バター, 椰子油等
ガブリン酸	Capric acid	$C_{10}H_{20}O_2$	32	同上
ラウリン酸	Lauric acid	$C_{12}H_{24}O_2$	44	椰子油等
ミリスチン酸	Myristic acid	$C_{14}H_{28}O_2$	54	同上
パルミチン酸	Palmitic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	63	殆ど總ての油脂
ステアリン酸	Stearic acid	$C_{18}H_{36}O_2$	72	殆ど總ての油脂
アラキダン酸	Arachidic acid	$C_{20}H_{40}O_2$	77	菜種油, 落花生油等
(2) 不飽和脂肪酸(オレイン酸列) $C_nH_{2n-2}O_2$				
ゾーマリン酸	Zoomaric acid	$C_{16}H_{30}O_2$	-	海産動物油
オレイン酸	Oleic acid	$C_{18}H_{34}O_2$	14	總ての油脂
リシノレイン酸	Ricinoleic acid	$C_{18}H_{33}(OH)O_2$	5	蓖麻子油
エルシン酸	Erucic acid	$C_{22}H_{42}O_2$	34	菜種油
(3) 高度不飽和脂肪酸 $C_nH_{2n-4} \sim C_nH_{2n-10}$				
リノール酸	Linolic acid	$C_{18}H_{32}O_2$	-10	乾性油, 半乾性油
リノレン酸	Linolenic acid	$C_{18}H_{30}O_2$	-	乾性油
鯨酸	Clupanodonic acid	$C_{22}H_{34}O_2$	-78	海産動物油

5. 油の乾燥性

(1) 乾性油 (Drying oil) ¹⁾ 亞麻仁油, 荏油, 桐油, 麻實油, 大豆油, 魚

1) 合成乾性油 蓖麻子油の脱水によつて共軛二重結合を有する脂肪油が得られ、亞麻仁油, 桐油等の代用として使用される。

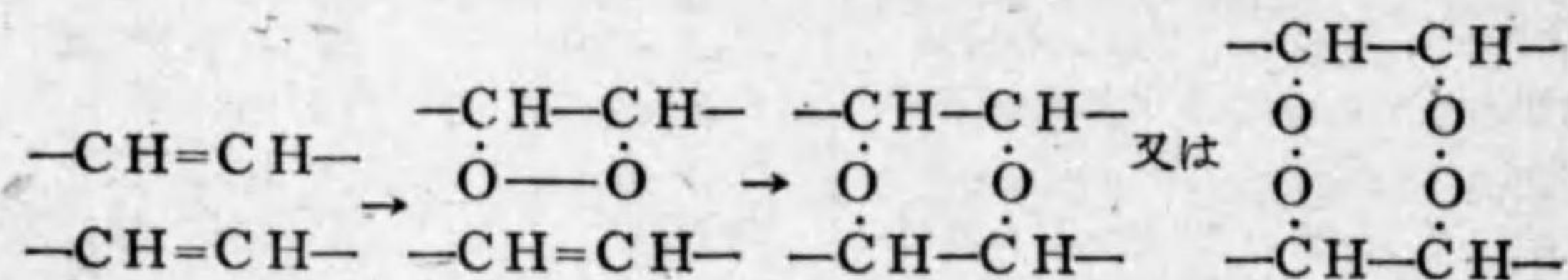
油などを空気中に放置すると酸素を吸収して次第に粘着性となり終に固まつて乾燥状態になる。かような油を乾性油と稱し、ペイント、ワニス、リノリウム、油布、印刷インキ、油繪具等に應用する。

(2) 半乾性油 (Semi-drying oil) 菜種油、棉實油、胡麻油、玉蜀黍油、糠油等は乾燥性があるけれどもその性質が著しくはない。よつてこれらを半乾性油という。

(3) 不乾性油 (Non-drying oil) オリーブ油、椿油、落花生油、蓖麻子油等は乾燥性がないからこれらを不乾性油という。

乾燥性の原因 脂肪油の乾燥性は不飽和度の高い脂肪酸のグリセリドを多量に含むもの程大である。例えばリノール酸(二重結合2個)、リノレン酸(二重結合3個)等の高度不飽和脂肪酸のグリセリドを多く含むものは乾性油で、これらを殆んど含まないものが不乾性油である。

乾燥の機構 乾性油が乾燥するのは油脂中の二重結合の所に酸素分子が結合して一旦過酸化物となり、次いでこのものが安定な酸化物となると同時に重合し、或は過酸化物同志が重合して分子量の大きな固形物となるためと考えられる。



リノキシリン (Linoxyn) 上記のように乾性油又は半乾性油が酸化重合して生成する弾力性の固形物をリノキシリンという。油ペイント、油ワニス、印刷インキ等が乾燥するのはその成分たるポイル油が酸化重合してリノキシリンとなるためである。又リノリウムの製造に於ては亞麻仁油、桐油等をリノキシリンとなして應用する。

重合油 (Polymerised oil), スタンド油 (Stand oil) 乾性油又は半乾性

油を 300°C 以上に加熱すると二重結合の箇所では重合を起して比重及び粘度を増して濃稠な油となる。これを重合油又はスタンド油と稱し、エナメルペイント、印刷ワニス等の製造に用いる。



沃素價 (Iodine value) 油脂類は一般にヨードを吸収してこれと化合する性質がある。そして油脂類の成分をなす脂肪酸の不飽和度の高いもの程ヨードの吸収量が多い。一定の方法を用いて 100 g の油脂と化合し得るヨードの g 数を求めこれを沃素價とする。沃素價の大なる油脂は高度不飽和脂肪酸の含有量が多いことを示し従つて乾燥性の大なることを示す。

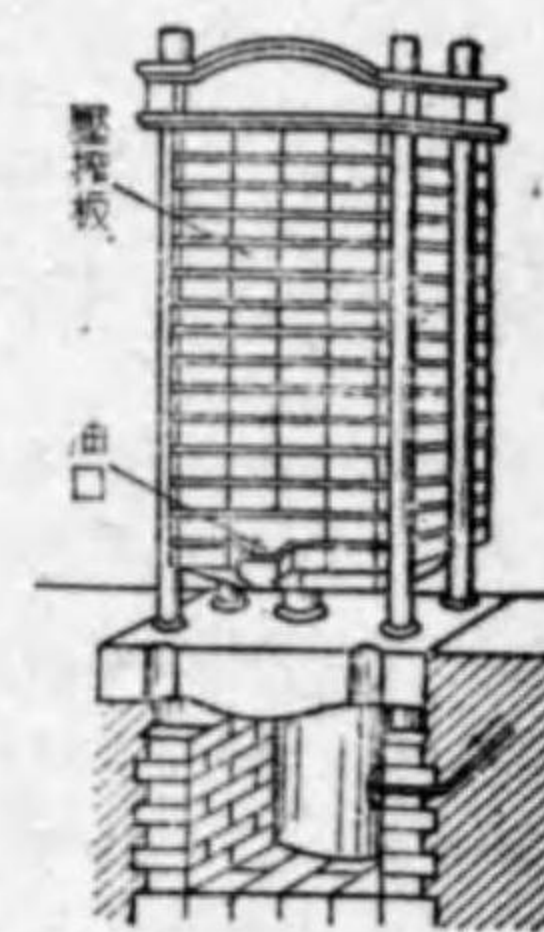
沃素價 130 以上が乾性油, 100~130 が半乾性油, 100 以下が不乾性油である。

第2節 油脂の採取法

要領 (1) 牛、豚、馬の脂肉や魚類などは水で煮出して油脂類を分離採取する。(2) 大豆、菜種、胡麻、落花生、椿實、蓖麻子等の植物種子は粉碎、蒸熱又は炒熱した後、水壓機で壓搾して油脂を搾り取る。(3) また大豆油等を取るには原料を石油ベンジン等の溶剤で浸出する方法も行われている。浸出法は壓搾法よりも採油率が高い。

1. 煮取法 煮取法は動物原料に對して普通に行う方法である。原料を鍋に入れ水を加えて煮沸し、油脂の部分を分離し、粕は壓搾して油脂を回収した後乾燥して食料、飼料、肥料などにする。

なお大規模に行う場合には高壓蒸煮罐 (オートクレーヴ) を使用し、2~3 氣壓の水蒸氣を吹き込んで



第91圖 水壓機

壓力の下に蒸煮する方法が多く行われる。

2. 壓搾法 壓搾法は植物油採取の最も普通な方法である。但し蠟油の採取にもこの方法を行う。普通は原料を篩等で精選し、ロール等で粉碎し、蒸気で50°C以下に蒸して細胞膜を破壊し、同時に蛋白質を凝固させ、油を流動性となして後水壓機等で壓搾する。なお菜種、胡麻等は蒸熱する前に鍋で炒熱して特有の芳香を出させる。

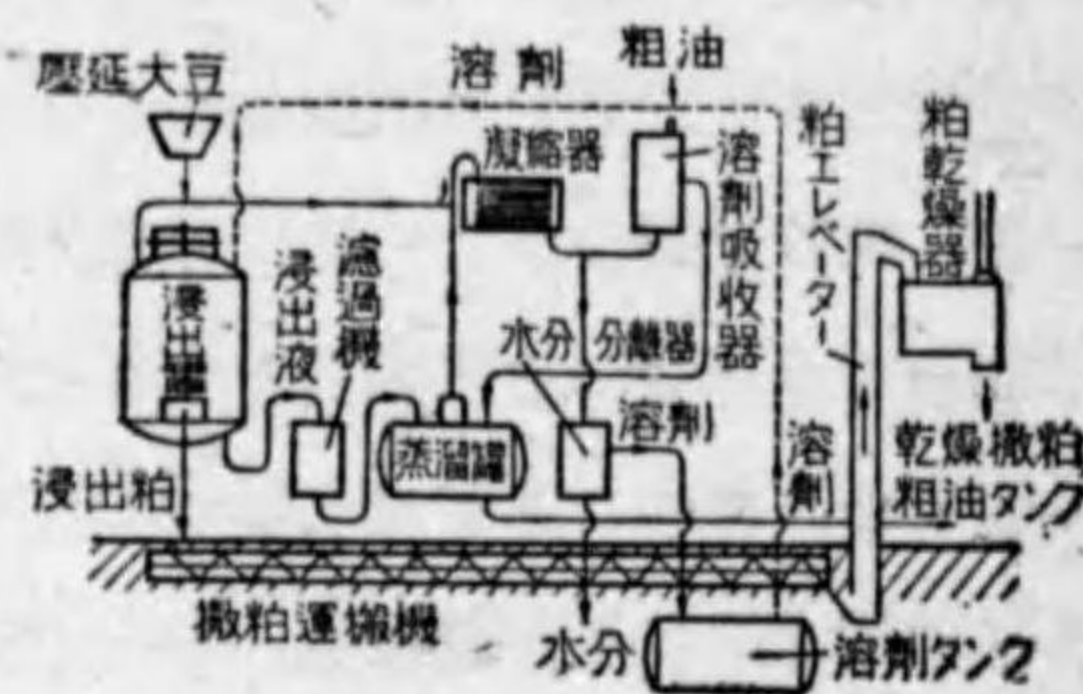
3. 浸出法 浸出法は普通は石油ベンジン(沸点60~105°)を用いて、原料から油脂を抽出する方法であつて、主として大豆油の抽出に行われるものである。即ち大豆をロールで壓延して扁平状となし浸出罐に入れてベンジンを加えて抽出し、大豆油を溶かしたベンジン液を抜き取つて蒸溜罐に移しこれを蒸溜に附して油を分け、ベンジンを回収する。浸出豆粕を撒粕と稱し、扁平の粒の揃つた上質の撒粕を櫻豆と稱して醤油の原料やアミノ酸の原料などに用いる。浸出粕はまたカゼイン代用品等にも用いる。

浸出法は壓搾法に比して採油率が高く、豆粕に残留する油が少い。例えば壓搾法による丸粕には約8%、板粕には約6%の油が残存しているが、撒粕の油の含有量は1%前後にすぎない。

アルコールを用いる法 これは佐藤正典氏の創案になるもので、アルコールを用いて65°C以上の温度で浸出を行い、浸出液を冷却して大豆油層を分け(この部分はアルコールを蒸溜する必要無い)、アルコール層からアルコールを蒸溜して回収し、同時にレシチン、スタキオース(四糖類)等を副生する方法である。

メタノール・ベンジン混合物を用いる法 これは増野實氏の創案になるもので、メタ

1) レシチンはチョコレート、人造バター、製革その他乳化剤として卵黄レシチンの代用として用いられる。



第92圖 大豆の浸出
(浸出罐は數個を用い、浸出液を次々通して最後の罐で新しい原料と接觸させる)

ノールとベンジンの混合溶剤で浸出を行い、浸出液を冷却して大豆油を含むベンジン層と、レシチン、糖類、色素等を含むメタノール層とを分離し、それぞれを回収する方法である。なお沸点98°Cのベンジン100重量と沸点64.7°Cのメタノール163重量との混合物(最低共沸混合物、沸点60.5°C)で浸出を行えば溶剤を蒸溜回収するときの温度が低く、従つて品位の優良な製品が得られる。

4. 油脂の精製法

(1) 物理的精製法 塵埃、繊維、蛋白質、水等の不溶性不純物は静置、濾過、遠心分離、加熱凝固等の物理的手段で除去する。

(2) 化学的精製法 油脂に可溶性の不純物を除去するには、硫酸又はアルカリで洗つた後に水洗する。

(3) 吸着法 酸性白土、活性炭等を用いて色素、有臭物その他硬化油製造の觸媒毒等を除去する。殊に酸性白土は有効で油脂の精製に多く利用される。この場合には脱水した油脂に脱水した酸性白土を1~5%加え、60~150°Cに加熱した後濾過すればよい。

(4) 脱色法 油脂を脱色するには吸着法が最も有効であるが、木燭などは天日にさらして色素を酸化して脱色することができる。

(5) 脱臭法 酸性白土処理によつて生ずる特臭、その他揮発性の臭気を除くには直立圓筒罐(脱臭罐)に油脂を入れ、適度に加熱しながら減壓の下に過熱蒸気を吹き込むのが最も有効である。

なほ魚油等の臭気は高度不飽和酸の酸化分解生成物によるものであるから、水素添加を行つて硬化油となすか、又は加熱重合を行つて高度不飽和酸を變化せしめる必要がある。

第3節 硬化油

1. 硬化油とは何か 魚油、大豆油等の脂肪油にニッケル觸媒を加え、約

1) 酸性白土は青色リトマス紙にのせて水で濡すと酸性を示すので小林久平博士によつてかく命名された。酸性白土の本體は含水珪酸アルミニウムと珪酸ゲルとの特殊結合物である。

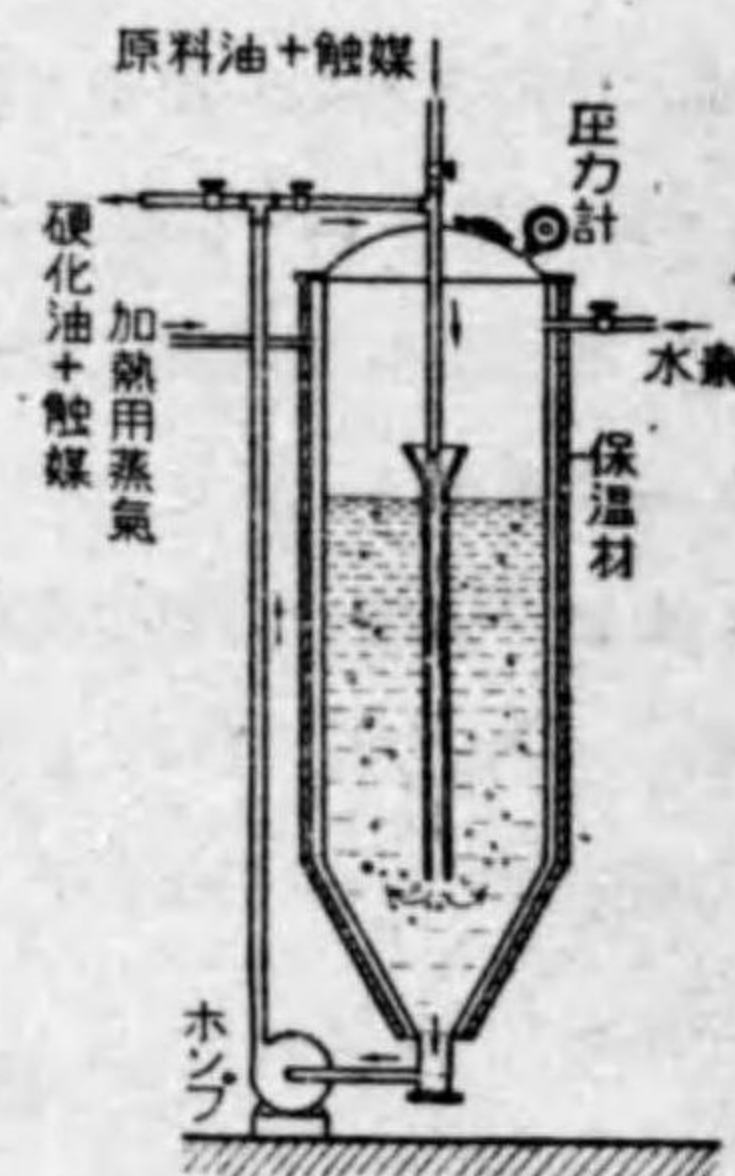
180°Cに熱して水素を通すと牛脂のような白色固形の脂肪に変化する。この固化した脂肪を硬化油 (Hardened oil) という。

2. 硬化の原理 脂肪油はオレイン酸、リノール酸、リノレン酸、鯊酸等の不飽和脂肪酸のグリセリドを多く含むものであるが、これに水素を化合させると不飽和の部分に水素が添加していずれも終局には飽和脂肪酸のグリセリドとなる結果固形の脂肪に変化するのである。

3. 硬化油の製造法

(1) ニッケル觸媒の製法 硫酸ニッケル又は硝酸ニッケルの水溶液に炭酸ソーダ又は苛性ソーダ溶液を加えて炭酸ニッケル又は水酸化ニッケルを沈澱させ、これを十分に水洗して水中に分散させ、これに珪藻土を混合して濾過し、この沈澱をなるべく低温に加熱してニッケルを酸化物に変化させた後、水素の気流中で 350°C 前後に加熱して還元ニッケルとなす。この場合珪藻土はニッケル粉末の擔體 (Carrier) となり、觸媒の表面積を大ならしめ、油中に浮遊し易くし、又觸媒を油から濾別するのに便利にするものである。

(2) 硬化操作 硬化を行うには硬化罐を用いる。普通の硬化罐は鋼製又は鐵製の直立圓筒形の装置であつて周囲が2重壁になつた外套に水蒸氣を通じて加熱するようにしてある。精製して觸媒毒を去つた原料油に0.5%以下の觸媒を加えて硬化罐に入れ、これに水素を導入し、罐の内容物を罐底から抜き取つて罐上に戻しその噴出によつて良く水素ガスに接觸させ、こうして何回も循環接觸させて適當に水素添加が進行



第93圖 硬化罐

1) オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等は結局ステアリン酸となり、鯊酸 $C_{22}H_{34}O_2$ (融點 -78°) はペヘニン酸 $C_{22}H_{44}O_2$ (融點 82°) となる。

したならば濾過器に送つて觸媒を濾別する。

4. 硬化油の應用 魚油のような悪臭ある脂肪油でもこれを硬化すれば殆んど不快臭がなくなつて牛脂と同様なものとなり、牛脂の代用として広く用いることができる。また魚油等に水素添加を行つてもビタミン A などは破壊されず、營養價は反つて優れたものとなる (上野誠一博士の研究)。硬化油は石鹼、食用脂肪、人造バター等の製造に多く用いられ、又硬化油を加水分解すれば固體脂肪酸とグリセリンが得られ、固體脂肪酸は蠟燭の製造などに用いられる。

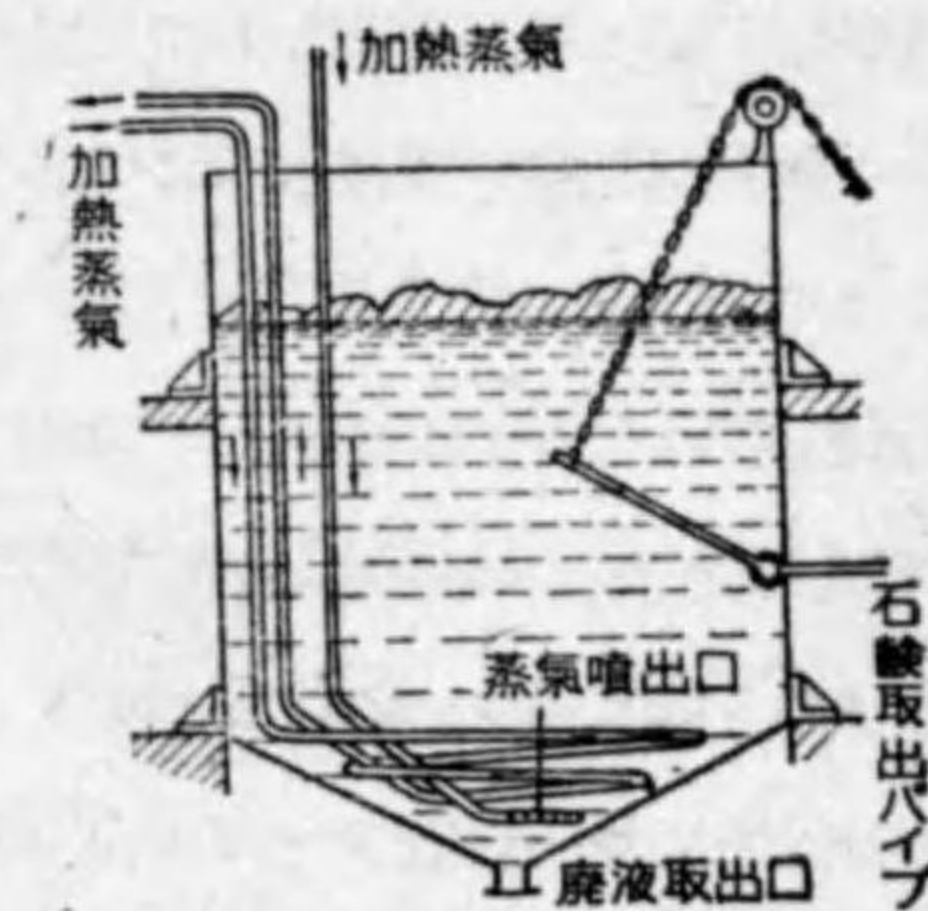
第4節 石鹼・脂肪酸・グリセリン

1. 石鹼の意義 高級脂肪酸、樹脂酸等の有機酸の金屬鹽を廣く石鹼という。しかし普通に石鹼と稱するのは、高級脂肪酸のアルカリ鹽のことである。高級脂肪酸のナトリウム鹽は固形をなし、これを硬石鹼 (Hard soap) と稱し、カリウム鹽は水飴状でこれを軟石鹼 (Soft soap) という。

2. 普通石鹼の製法

石鹼の原料 牛脂、椰子油、棉實油、硬化魚油、パーム油等の油脂を2種以上適當に混合して用いる。

製造工程 油脂原料を大きな鹼化釜に入れ、苛性ソーダの水溶液を加えて十分に煮沸すると、油脂は分解して脂肪酸ソーダ (即ち石鹼) とグリセリンとを生ずる。この變化を鹼化 (Saponification) という。



第94圖 鹼化釜

- 1) リノール酸、リノレン酸等がオレイン酸迄變化してオレイン酸グリセリドが豊富になつたときに硬化を止めて不乾性油を得ることもできる。
- 2) 人造バター 牛脂、豚脂、硬化油、大豆油、胡麻油その他の植物油等を混合したものに、乳酸菌酵によつて風味を與えた牛乳を乳化せしめ、これに食鹽、葡萄糖、卵黃、レシチン、ビタミン、香料、色素等を配合して造る。

石鹼とグリセリンとの混合液に食鹽を多量に加えると、石鹼は食鹽水に難溶であるから液の上面に浮いてくる。これを鹽析 (Salting out) という。この石鹼を取り出して石鹼素地として製品を造る。

石鹼を分けて取った廢液はグリセリンと食鹽とを含んでいるから、これを蒸發して食鹽を分け、殘液からグリセリンを回収する。

3. 石鹼の製品

(1) 化粧石鹼 原料として牛脂、硬化植物油などの脂肪と、椰子油またはパーム核油とを基本配合とし、事情に応じて硬化魚油をも使用する。

化粧石鹼としては次のようなものがある。

機械練石鹼 これは最も普通の化粧石鹼である。石鹼素地を細かく削つて小片となして乾燥し、色素や香料などを混合してロールで練りませ、壓出機で棒状に押し出して切斷、型打する。

棒練石鹼 鹽析した流動狀の熱石鹼に色素、香料等を加え、長方形の深い鐵函 (棒) の中に注入して冷却凝固させ、これを棒状に切つて乾燥して後切斷型打する。棒練石鹼は溶け方が遅いから浴用石鹼に適する。

透明石鹼 グリセリン、アルコール、砂糖等を加え透明にした物。

軟石鹼 椰子油、オリーブ油、亞麻仁油等を苛性カリで鹼化し、鹽析を行わないものであつてグリセリンを含んでいる。軟石鹼は水飴狀であつてこれを水に溶かせば水石鹼が得られる。

(2) 洗濯石鹼 硬化魚油、ロジン等の安價な原料を多量に用いてつくり、また水ガラス、炭酸ソーダなどを配合して値段を安くする。

(3) マルセル石鹼 (Marseilles soap) 本來はオリーブ油を原料として鹽析法によつて造つたものであるが近來は椰子油を用い牛脂等を配して造る。絹練、洗毛等に用いられる。

(4) 粉石鹼 安價な原料油脂を用い、また脂肪酸を炭酸ソーダで中和するなどして石鹼膠を造り、これに炭酸ソーダの溶液を加え、冷却凝固させた

後粉碎乾燥したものである。粉石鹼は炭酸ソーダを含んでいるからアルカリ性が強く、従つて絹、毛などを洗濯するには適しない。炭酸ソーダを含有しない普通の石鹼は乾燥して粉末状にすることが困難である。

(5) 樹脂石鹼 ロジンを苛性ソーダ又は炭酸ソーダ溶液で鹼化して造り、主として紙のサイズとして用いられる。ロジンは松脂即ちターペンタイン (Turpentine) を水蒸氣蒸溜してテレピン油 (Turpentine oil) を分けた後に罐に残る樹脂 (Resin) であつて、環式のアビエチン酸 $C_{20}H_{30}O_2$ を主成分とする。

4. 石鹼の洗淨作用 石鹼の水溶液は加水分解の結果 pH 9~10 の弱アルカリ性を呈する。しかしこのアルカリ性が洗淨作用の要素をなすものではない。石鹼溶液は水の表面張力を著しく低下させ、油類と水との間の界面張力も著しく低下させ、起泡性に富み、乳化劑及び分散劑として卓抜な性能を有している。石鹼液は破格的に表面張力が小さい結果、良く污垢の中に浸潤し、これを膨潤微分し、(又織物纖維中にも浸透して)、何れも安定な吸着石鹼膜に包まれ、脱落した污垢は石鹼液中に分散懸垂される。又脂肪質の污垢は石鹼液中に乳化される。こうして石鹼は卓抜な洗淨作用を發揮するものである。

5. 脂肪酸の製造 油脂を加水分解して脂肪酸を得るには油脂と水との接觸面を大ならしめるためにこれを乳狀化する必要がある。また適當な觸媒を使用して加水分解の速度を大ならしめることも肝要である。油脂の加水分解法には次の4種があるが最も普通に行われている方法は高壓法である。

(1) 高壓法 (Autoclave process) 油脂を高壓罐に入れて 15 氣壓位の高壓水蒸氣を作用させるか、または觸媒として亞鉛華と亞鉛の混合物等を加えて 6~10 氣壓の水蒸氣を作用させる。

加水分解が終つたならば分離槽に移して下層のグリセリン水を抜き去り上層の脂肪酸を收得する。脂肪酸はそのまゝ石鹼製造の原料とし、或は水壓機

で壓搾して液體脂肪酸と固體脂肪酸とに分別する。

液體脂肪酸を工業用オレイン酸(俗にオレイン)と稱し石鹼製造、毛織物工業等に用い、固體脂肪酸を工業用ステアリン酸(俗にステアリン)と稱し、蠟燭、光澤劑、パラフィン紙、化粧用クリーム¹⁾等の製造に用いる。

(2) 硫酸法 硫酸を加えて油脂を加熱分解させる。製品が良くない。

(3) トイッチェル法 トイッチェル氏(Twitchell)の分解劑(芳香族化合物のスルフォ脂肪酸)を用いて油脂の乳化を助けながら常壓の蒸氣で加水分解する。

(4) 酵素法 蓖麻子リパーゼを用いて 40°C 以下で加水分解を行う。

6. 蠟燭 蠟燭は昔は蜜蠟、木蠟(これは脂肪)、鯨蠟などの蠟で造つたものであるが現在は一般に工業用ステアリン酸にパラフィンを適量混合して絲心を貫いた型の中に鑄込んで造る。蠟燭にはステアリンを主としたものとパラフィンを主としたものとあるがいずれにしても一方に他方を少量混ぜて型離れをよくする。

7. グリセリン グリセリンは油脂の分解によつて石鹼又は脂肪酸製造の副生物として得られる。石鹼製造の廢液を精製して蒸發すると食鹽が析出するからこれを分離すると粗製のグリセリンが得られる。これを眞空で過熱蒸氣を吹き込みながら蒸溜するとグリセリンが得られる。

グリセリンはニトログリセリンの製造に極めて重要であり、また藥用、化粧用その他雑多の用途に使用される。

醱酵グリセリン (Fermentation glycerin) 油脂原料が不足の場合には糖類の變形醱酵によつてグリセリンを製することができる。廢糖蜜その他糖類の水溶液に酵母を加えてアルコール醱酵を行わしめる際に豫め亞硫酸ソーダ

1) Vanishing cream : (ステアリン酸 180 g + グリセリン 50 g) を加熱し (NaOH 9 g + 水 260 cc) の液を加え更に 80°C の湯 500 cc を加えて加熱攪拌後冷却してローズ油 10 cc を加える。

を加えておくとアルコールの生成量が著しく減少してグリセリンとアセトアルデヒドを多量に生成する。この場合に亞硫酸ソーダはアセトアルデヒドを捕捉する作用をなす¹⁾。この方法によれば糖類に對して約 25% のグリセリンを得ることができる。

第5節 硫酸化油・ファクチス・リノリウム

1. 硫酸化油 (Sulphonated oil) 蓖麻子油等の脂肪油に 35°C 以下の低温で濃硫酸を作用²⁾させた後、水、熱湯で洗滌し、次いで苛性ソーダ又はアンモニア水で適當に中和して造る。この硫酸化油は古くからアリザリンを用いるトルコ赤染に助劑として使われたものでロート油 (Rotöl; Turkey-red oil) と稱せられている。ロート油は染色の外、製革用加脂劑、紡毛油等として使用される。ロート油は溶解性と浸潤性に富むが、洗淨力は微弱である。

2. 脂肪アルコール硫酸鹽 脂肪酸または脂肪酸メチル、エチル等のエステルを銅その他の觸媒を用いて約 300°C、100~200 氣壓に於て水素を作用させると、脂肪酸が還元されて脂肪アルコールとなる。この脂肪アルコールに濃硫酸を作用させると硫酸エステルを生じ、さらにこれをスルフォン酸となすこともできる。これらの高級脂肪族硫酸化物(硫酸エステル又はスルフォン酸)のアルカリ鹽を脂肪アルコール硫酸鹽と稱し、新洗淨劑または浸潤劑として使用されるようになった。これらのものには紡織纖維の加工、人絹、スフ等の洗濯、硬水での洗濯などに適するものがある。

3. ファクチス (Factis)

褐色ファクチス 大豆油、玉蜀黍油、菜種油、棉實油、亞麻仁油等の乾性

1) $C_6H_{12}O_6 = C_3H_5(OH)_3 + CH_3CHO + CO_2$

2) 水酸基を有するリシノレイン酸はエステル化して $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH(O_2S_3H) \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$ となり、オレイン酸等は不飽和結合に反應してスルフォオレイン酸 $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH(O_2S_3H) \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$ 等となる。

油又は半乾性油に空気を吹き込んで加熱し酸化重合して濃稠となつたものに硫黄を加え、約 100°C に加熱して黒褐色ゴム状に固まらせたものを褐色ファクチスという。

白色ファクチス 酸化重合した油に常温で塩化硫黄 S_2Cl_2 を少しづつ加えて濃黄色ゴム状に固まらせたものを白色ファクチスという。

ファクチスの用途 ファクチスはいずれもゴムの増量剤として使用されるものでゴムの一部を代用するものであるから俗に**サブ** (Substitute) ともいう。

4. リノリウム (Linoleum) リノリウムを製造するには(1) 亞麻仁油、桐油等の乾性油を酸化重合させて弾力性ある**リノキシン**を製し、(2) これに樹脂類を融合させて粉末となした**リノリウムセメント**を造り、(3) これに更にコルク粉、木粉、着色料等を混和し、(4) これを麻の織布と共にカレンダー (Calender) と稱する重いロールの間を通して麻布に壓着し、(5) 次いで裏塗を行つて後充分に乾燥させるのである。

第14章 塗料

第1節 總論

1. 塗料の意義 ペイント (Paint) ワニス (Varnish) などのように物体の表面に塗布して乾燥塗膜をつくらせ、物体の表面の保護と美装とを行う流動性の物質を塗料という。

2. 塗料の分類 塗料を2大別するとペイント及びワニスとなる。

(1) **ペイント** 塗膜を造る液體に顔料を混ぜた**不透明**のもの

(1) **油ペイント** 塗膜を造る液體として**ボイル油**を用いるもの

(2) **水性塗料** カゼイン又は膠の**水溶液**を用いるもの

(3) **エナメルペイント** **油ワニス**又は**スタンド油**を用いるもの

(2) **ワニス** 塗膜を造る物質を液體に溶かしたもので**塗膜が透明**

(1) **油ワニス** 樹脂類を**ボイル油**に溶かしたもの。但し粘稠度を低くして塗り易くするためにテレピン油、ガソリン等を加えて薄める。油ワニスを塗布した後 200° 以下の温度で焼付けて仕上を行うものを**焼付ワニス**という。

(2) **揮發性ワニス** 塗膜を造る物質を**揮發性溶剤**に溶かしたもの

(a) **酒精ワニス** 樹脂類をアルコールに溶かしたもの

(b) **硝化綿ラッカー** 硝酸纖維素と樹脂類を溶剤に溶かしたもの

(c) **醋酸纖維素塗料** 醋酸纖維素を溶剤に溶かしたもの

(3) **天然ワニス** 天然に産する漆など

塗料	{	油ペイント……普通のペイント
		水性塗料……水ペイントともいう
		エナメルペイント……単にエナメルともいう。光澤強し
ワニス	{	油ワニス……普通のワニス及び焼付ワニス等
		揮發性ワニス……ラッカーニス、硝化綿ラッカー等
		天然ワニス……漆

第2節 ペイント

1. ボイル油 (Boiled oil)

ボイル油の目的 ボイル油は乾性油の乾燥速度を大ならしめて實用に適するようにしたもので、油ペイント及び油ワニスの製造に極めて重要なものである。普通の乾性油は乾燥するのに長時間を要し少くも3日以上かかる。そこで乾性油に適当な乾燥剤を微量加えて**ポイリング** (Boiling) という加熱操作にかけて12時間以内に乾燥するようにしたものがボイル油である。

ボイル油の原料 原料油としては普通に亞麻仁油、荏油、桐油、麻實油等の乾性油を用いるが、事情に応じて大豆油、玉蜀黍油、棉實油等の半乾性油や魚油などを混合して用いる。

乾燥剤 (Drier; Siccativ) 乾燥剤としてはマンガン、鉛、コバルト等の水酸化物、酸化物、¹⁾ 硼酸鹽、亞麻仁油酸鹽、樹脂酸鹽等を用いる。

ボイル油の製造法 ボイル油を造るには原料油を鍋又は釜に入れ、これに1%以下の乾燥剤を加え、攪拌しながら130~250°Cに數時間加熱すればよい。また淡色の製品を得る目的で加熱中に空気を吹き込むこともある。

2. 油ペイント (Oil paint) 油ペイントはボイル油に種々の顔料を練り混ぜて造る。油と顔料を練り混ぜるには、エッチランナー、ロールミル、石臼等を使用する。

堅練ペイント (Paste paint) 顔料とボイル油とを固い泥状に練り混ぜたもので、塗装の際にボイル油、テレピン油等を加えて適当な稠度にする。

調合ペイント (Prepared paint; Mixed paint) 堅練ペイントにボイル油、テレピン油、乾燥剤等を混ぜて直ちに使用し得る状態にしたもので、家庭などで使用するのに便利である。

3. 水性塗料 (Water paint) これは水性ペイント又は水ペイントとも稱

1) 亞麻仁油酸は亞麻仁油を加水分解して得られる脂肪酸混合物である。

せられ、膠の水溶液、またはカゼインをアルカリに溶かした水溶液に顔料を練り混ぜて造る。水性塗料は主として室内の塗装に用いる。

カルソミン (Kalsomine) 顔料と膠の粉末を混合したもので、使用する際に温湯を加え布で濾して用いる。

4. エナメルペイント (Enamel paint) エナメルペイントは油ワニス又はスタンド油に顔料を練り混ぜて造る。エナメルペイントの塗面は極めて強い光澤を發する。

第3節 ワニス

1. 油ワニス (Oil varnish) 油ワニスはコーバル、ロジン等の天然樹脂または油溶性の合成樹脂等をボイル油に溶解し、これに稀釋劑としてテレピン油、ガソリン、テトラリン等を加えて造る。製造したまゝのものは不溶物を含むから、濾過、遠心分離等を行い更にタンク中に貯藏して澄明となつたものを製品とする。

油ワニス乾燥して生成する塗膜は主としてボイル油の酸化生成物(リノキシン)と樹脂類とより成るものである。

2. 揮發性ワニス 揮發性ワニスは樹脂類その他塗膜形成物質を種々の揮發性溶劑に溶かして造る。

(1) **酒精ワニス (Spirit varnish)** 樹脂類をアルコールに溶かして造る。セラック¹⁾をアルコールに溶かしたものを**ラックニス**と稱し、ロジンをアルコールに溶かしたものを**チャンニス**と稱する。共に室内、家具等の簡易塗装に用いる。

(2) **硝化綿ラッカー (Pyroxyline lacquer)** これは單に**ラッカー**とも稱せられるもので、硝酸纖維素と樹脂類を醋酸エチル、醋酸ブチル、醋酸アミル

1) 低粘度、低硝化度の硝酸纖維素をセラックの代用又は混用として用いることができる。なお石炭酸樹脂もセラックの代用となる(190頁下)。

等のエステル，その他アセトン，ベンゾール，トルオール等の適当な混合溶剤に溶かして造る。硝化綿ラッカーは耐水性，耐久性に富む光澤ある塗膜を與え，自動車の車體，家具類などを塗るに多く用いられる。

(3) **醋酸纖維素塗料** これは醋酸纖維素をアセトン，ベンゾール，醋酸アミル等の混合溶剤に溶かしたもつであつて，塗膜は引火性がないから主として飛行機の翼布塗料（ドープ Dope）として用いられる。

3. 漆

漆の成分 漆は漆樹から分泌される天然のワニスであつて，その主成分はウルシオール (Urushiol) と稱する2價のフェノール $C_6H_3(OH)_2 \cdot C_{15}H_{27}$ (1:2:3) である。(眞島利行博士の研究)

漆の乾燥 漆が乾燥硬化するのは漆液中の酸化酵素ラッカーゼ (Laccase) の觸媒作用によつてウルシオールが空氣中の酸素と化合して酸化重合するためである。漆を 120°C 位に加熱しても酸化重合する (高温硬化法)。

漆の製造 漆樹に傷をつけて漆液を採集する仕事を漆掻きと稱する。採集した漆液を生漆 (きうるし) という。生漆はウルシオール 60~70%，水分 30~20% を含み，質が不均一になつてゐる。よつて生漆は攪拌，加温等によつて水を除き製漆 (せいしうるし) となして使用する。

黒漆は水酸化鐵，重クロム酸カリ，鐵粉，綠礬等を加えて黒色となしたものの，黄漆はカドミウム黄，石黄等の顔料を加えたもの，赤漆は朱，ベンガラ等を加えたものである。

漆は優秀な塗料であつて，漆器は古來我が國の有名な産物であるが，近年原料の大部分は中國から輸入されている。

第4節 船底塗料・發光塗料・防火塗料

1. **船底塗料** 船底塗料は船の水線以下に使用する塗料で，材質の防蝕と介藻の附着を防ぐ防汚とを目的とした重要な塗料である。木船には多くは銅

の化合物を含む油ペイントを使用するが，銅船には次の3種の塗料を重ねて塗る。

- (1) **防銹塗料 (第一號塗料)** 酸化鐵，亞鉛華等を含む油ペイント
- (2) **防汚塗料 (第二號塗料)** 亞酸化銅，酸化水銀その他の毒物を含む油ペイント
- (3) **水線塗料** 第一號塗料と同様な塗料を用いる。

2. **發光塗料** 夜光塗料とも稱せられるもので，燐光體を良質のワニス又はボイル油に練りまぜて造り，夜間信號，時計の文字板等に使用する。

燐光體は亞鉛，アルカリ土金屬の硫化物及び少量の重金属等を含むものであつて，光を當てた後その刺戟光を取り去つても發光する物體である。

3. **防火塗料** 木材を難燃性となすには次の二つの方法がある。

(1) **耐火木材** 乾燥木材に燐酸アンモニウム，硫酸アンモニウム，鹽化アンモニウム等のアンモニウム鹽類，その他水ガラス，硫酸マグネシウム等の防火劑の溶液を注入して難燃性とする。

(2) **防火塗料** 防火性のある塗料を木材の表面に塗つて難燃性とする。防火塗料は不活性ガスを發生する藥劑又はセメント質の物質をペイントにまぜて使用するか，或は防火性の藥劑を下塗とし耐水性塗料を上塗として用いるなどする。なお防火塗料としては水ガラス，カゼイン，硼砂，硼酸石灰等を混合した液，その他水ガラスの溶液に滑石末，亞鉛末等を加えたものなどがある。

また**防火性藥劑**としては鹽化アンモニウム，硫酸，炭酸アンモニウム，燐酸ソーダ，硼砂，マグネシア，硫酸バリウム，石綿，珪藻土など種々のものがある。