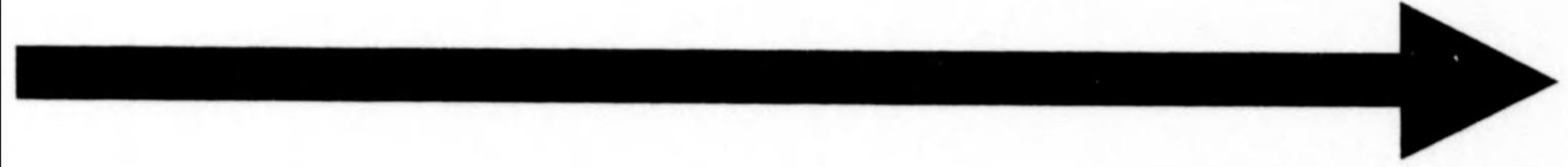


始





937

13

1001

1002



570  
T061  
3



# 工業化學要論

工學博士

友田宜孝

著

東京  
同文書院





937  
13

## 序

戦争に、平和に、国防に、建設に、工業化学の重要なことは喋々するまでもない。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。而して従来工業化学の全般を取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少々低級に過ぎるものゝやうに見受けられる。工業化学の圖書として最も有名な獨逸のオスト氏の書は甚だ優良な圖書ではあるが、これも少々膨大であつて、通讀するに困難であり、また我國の工業化学としては国情と合致しない部分もあるやうに思はれる。

そこで著者は我國工業化学の全般を取入れ、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らうと考へ、非才をも顧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如くである。

1. 廣範圍の工業化学を一括包含せしめたこと。
2. 各分野を整理統合して一つの體系をとらしめたこと。
3. 簡潔明解を旨とし、要領を傳へることに努めたこと。
4. 指導的、啓發的の記述に努めたこと。
5. 見出しを多くして檢索と視讀に便したこと。



6. 分類表, 一括表等の表を挿入し, これに依り俯瞰, 整理, 記憶等に便したこと。
7. 設計圖, 工程圖等を多く挿入し, これに依り内容の充實と理解とをはかつたこと。
8. 脚註に依り内容を補足し, 理解を助けたこと。

以上のやうな主旨で本書を編纂したのであるが, 其等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はらば著者の光榮はこれに過ぐるものはない。

尙本書の如き廣範圍に互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, 脱落其他の缺陷があることを虞れるものである。此等の點に關し著者に對して御指示の勞を賜はらば著者は眞に衷心から感謝する次第である。

昭和17年2月

大東亞建設の曙光に浴して

著 者 識

## 目 次

### 第1篇 無機工業化學

<b>第1章 化學工業總論</b> .....	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 .....	4
<b>第2章 化學機械</b> .....	8
第1節 化學機械用材料 .....	8
第2節 粉碎機 .....	10
第3節 混合機, 攪拌機, 捏和機 .....	16
第4節 分離機械 .....	16
第5節 濾過器 .....	20
第6節 蒸發器 .....	26
第7節 乾燥器 .....	29
第8節 蒸溜器 .....	31
<b>第3章 水</b> .....	35
第1節 天然水及び純水 .....	35
第2節 水の硬度及び硬水軟化法 .....	36
第3節 飲料水 .....	39
第4節 工業用水 .....	41
第5節 下水及び廢水 .....	42
<b>第4章 硫 酸</b> .....	44



第1節 總論	44
第2節 硫酸の原料	45
第3節 鉛室式及び塔式硫酸製造法	47
第4節 接觸式硫酸製造法	52
<b>第5章 窒素工業</b>	57
第1節 總論	57
第2節 アンモニア及び硫酸	59
第3節 石灰窒素	66
第4節 硝酸	67
<b>第6章 肥料</b>	71
第1節 總論	71
第2節 窒素肥料	72
第3節 磷酸肥料	73
第4節 カリ肥料	77
第5節 合成肥料、濃厚肥料、化成肥料	79
<b>第7章 ソーダ工業</b>	82
第1節 炭酸ソーダ	82
第2節 苛性ソーダ	90
第3節 鹽素、晒粉、鹽酸	93
<b>第8章 窯業</b>	98
第1節 ガラス	98
第2節 陶磁器及び瑠璃鐵器	103
第3節 セメント	109

<b>第9章 冶金</b>	117
第1節 採鑛及び冶金總論	117
第2節 金、銀、及び水銀の冶金	121
第3節 銅の冶金	123
第4節 鐵の冶金	126
第5節 亜鉛、鉛及び錫の冶金	132
第6節 クロム、マンガン、ニッケル	134
第7節 アルミニウム、マグネシウム	135
第8節 合金	139
第9節 鍍金	141
<b>第10章 顔料</b>	146
第1節 總論	146
第2節 白色顔料	147
第3節 赤色顔料	150
第4節 褐色顔料	151
第5節 黄色顔料	151
第6節 青色顔料	152
第7節 綠色顔料	153
第8節 黑色顔料	154
<b>第11章 無機工業藥品</b>	156
第1節 還元劑	156
第2節 酸化劑	158
第3節 雜種藥品類	162



## 第2篇 有機工業化學

<b>第12章 燃 料</b> .....	165
第1節 總 論.....	165
第2節 固體燃料.....	167
第3節 石油, 人造石油, 石油代用燃料.....	171
第4節 石炭ガス.....	178
第5節 發生爐ガス.....	184
第6節 水性ガス.....	187
第7節 特殊ガス燃料.....	191
<b>第13章 油 脂</b> .....	193
第1節 油脂の化學.....	193
第2節 油脂採取法.....	198
第3節 硬化油.....	200
第4節 石鹼, 脂肪酸, グリセリン.....	202
第5節 硫酸化油, ファクチス, リノリウム.....	207
<b>第14章 塗 料</b> .....	209
第1節 總 論.....	209
第2節 ペイント.....	210
第3節 ワニス.....	211
第4節 船底塗料, 發光塗料, 防火塗料.....	213
<b>第15章 天然樹脂及び合成樹脂</b> .....	215
第1節 天然樹脂.....	215
第2節 合成樹脂.....	216

<b>第16章 ゴ ム</b> .....	224
第1節 總 論.....	224
第2節 ゴムの製造.....	225
第3節 再製ゴム及び合成ゴム.....	228
<b>第17章 香 料</b> .....	232
第1節 總 論.....	232
第2節 テルペン類.....	233
第3節 芳香油の採取法.....	236
第4節 主要なる香料.....	238
<b>第18章 染料及び染色</b> .....	240
第1節 コールタール.....	240
第2節 染料中間物.....	242
第3節 染 料.....	246
第4節 染 色.....	257
<b>第19章 紡織纖維</b> .....	262
第1節 天然纖維.....	262
第2節 人造纖維.....	268
<b>第20章 纖維素</b> .....	276
第1節 總 論.....	276
第2節 パルプ.....	277
第3節 紙.....	281
第4節 硝酸纖維素及び醋酸纖維素.....	283
<b>第21章 砂糖及び澱粉</b> .....	286
第1節 炭水化物總論.....	286
第2節 主なる糖類.....	289



第3節 澱粉	295
<b>第22章 醱酵工業</b>	298
第1節 酵素	298
第2節 醱酵と微生物	300
第3節 アルコール	302
第4節 清酒	306
第5節 麥酒, 葡萄酒	309
第6節 醬油, 味噌, 酢	312
<b>第23章 蛋白質, 革, タンニン</b>	316
第1節 アミノ酸	316
第2節 蛋白質	319
第3節 タンニン	322
第4節 革及び其代用品	324
<b>第24章 火薬, 化学兵器, 花火及びマッチ</b>	328
第1節 火薬	328
第2節 化学兵器	332
第3節 花火及びマッチ	337
<b>第25章 有機工業薬品</b>	339
第1節 炭化水素の鹽素置換體	339
第2節 アルコール類	340
第3節 アルデヒド及びケトン	341
第4節 有機酸類	342
第5節 エーテル及びエステル類	344

# 第1篇 無機工業化学



## 第一章 化学工業總論

### 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變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、更に近年は軍事上にも國防上にも極めて重要なものとなつて來た。従つて化学工業を盛にすることは我々の福利を來たす上に大切であるばかりでなく、國家の隆盛發展を來たすためにもまた極めて重要なことである。

#### 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 硫安, 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, 亜鉛等の金屬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. 無機工業藥品工業 重クロム酸カリ、硫化ソーダ等の藥品を造る工業

## II. 有機化學工業 主として有機化合物を製造する化學工業

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、石鹼等の製造を行ふ工業  
 9. 塗料工業 ペイント、ワニス等の製造を行ふ工業  
 10. 香料工業 樟腦、薄荷、人造香料等の製造を行ふ工業  
 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、繊維等に染色を行ふ工業  
 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、T. N. T. 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ふや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ゐたものである。然しながら此等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

のが現はれて來たのは18世紀の後期（皇紀2450年頃）から**硫酸**、**ルブラン法ソーダ**（2454年）等の製造が始つて以來のことである。而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（2520年頃）からであつて、**人造肥料**（2506年）、**ソルベー法ソーダ**（2522年）、**合成藍**（2540年）、**接觸式硫酸**（2550年）等の製造が大規模に開始されて來たのである。其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（2565年）、中でもハーバーの**アンモニア合成工業**（2571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。而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やうになり、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。

### 2. 我國の化學工業

顧て我國の化學工業の發達を顧るに、醸造、窯業、染色等の技術は古くから發達してゐたけれども、明治の始め（2530年頃）までは殆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。而して我國の化學工業が發足の緒に就いたのは明治13年（2540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。我國の化學工業として比較的早く起されたものは**火薬**（2541）、**石鹼**、**肥料**（2545）、**砂糖**（2555）、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**（2570）、**染料**、**板ガラス**（2576）、**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やうになり、硫酸、その



他多くの化學製品は世界で 2~3 位を占めるやうになつたのである。尙近年は外國資源に依存しないといふ國策の下に、人造石油、合成ゴム、其他の合成品、人造品、代用品等の製造工業が起されるやうになつた。

從來我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、今後は専ら我國独自の力を以て世界の化學工業よりも一步前進することに努めなければならない。それには先づ以て工業化學の基礎を確實に擧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ひ、又同時に多角經營を行ふ傾向が著しくなつて來た。

大規模に化學工業を行ふと次のやうな利益がある。

- (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はれる。
- (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ふのは1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。1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ひ、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ひ、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ふといふのが多角經營である。多角經營を行へば物資の運用が合理的に行はれ、生産費は低下し、利益が大となるのが普通である。



第1圖 化學工業の多角經營 (太字は製品を表はす)

#### 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

- 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。



化學工業の原料を分類すると次の2大別となる。

(1) **鑛産物** 鐵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ゐ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來るといふ特長がある。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。

我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。

<b>豊富な原料</b>	石炭、石灰石、黄鐵鑛、木材、甘蔗、樟腦、魚油、其他海産物
<b>缺乏せる原料</b>	金屬鑛石、石油、食鹽、カリ、ゴム等

### 3. 勞 力

勞力は豊富で安いことが必要である。我國は歐米に比して勞銀が安いのでよく工業競争に打勝つたのであるが、今後は必ずしも安い勞力が得られるとは限らないから注意せねばならない。

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此等の要素と、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やうにせねばならない<sup>1)</sup>。

### 4. 技 術

化學工業を営むには**技術**が生命である。而して技術は**化學的技術**と**機械的技術**との2つに區別することが出来る。

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。例へば製紙工業、醸造工業、人造絹絲工業等がその例である。

(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**といふのがこれである。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ふ技術であつて、**化學工學**又は**化學機械學**といふのがこれである。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ふところが極めて多い。化學工學の基礎は主として**物理**及び**數學**である。

工業化學と化學工學とは化學工業を支へる兩柱であり、又化學工業を押し進める車の兩輪である。此等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と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ぬのである。

### 5. 營 業

これは原料の購入、製品の販賣等を行ふ仕事であつて、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。而して營業は技術と密接な連絡を保ち、飽くまでも技術を根幹として營業方針を割出したいものである。若しも營業に依つて技術が動かされるやうになると技術の不合理性が惹起される恐れがある。



## 第2章 化學機械

### 第1節 化學機械用材料

化學工場では実験室のやうにガラス器具で化學反應を行はしめることは出来難いから適當な材料を用ゐて機械装置を造らねばならぬ。機械装置の強さから云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、取扱ふ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ゐられる。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ゐる。

#### 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欠點である。

#### 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欠點である。

第1表 化學機械用主要材料

材 料	化 學 成 分 (%)	特 性	用 途
鑄 鐵	Fe (C 3~4, Si, Mn, P, S)	鑄造に便, 濃硫酸に耐ふ	蒸發罐, 各種装置一般
鋼	Fe (C 0.5~1.6)	強靱, 濃硫酸に耐ふ	タンク, 強度を要する機械
珪 素 鐵	Si 14 前後を含む鑄鐵	硬く脆い, 酸類に良く耐ふ	硫酸, 硝酸等を扱ふ装置
不 銹 鋼	Cr 12~16 を含む鋼	強靱, 稀酸に良く耐ふ	稀硫酸等を扱ふ機械
18-8 不銹鋼	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
クロム-モリブデン鋼	Cr 4~6, Mo 0.2~0.5 を含む鋼	高温高壓の水素に耐ふ	高壓水素添加装置等
マンガン鋼	Mn 11~14 を含む鋼	硬くて, 摩耗に耐ふ	粉碎機の粉碎面等
鉛	Pb (硬鉛は Sb 1.8 を含む)	柔軟, 稀硫酸に良く耐ふ	稀硫酸を扱ふ装置の内張等
銅	Cu	熱傳導良, 醋酸に耐ふ	蒸溜器, 加熱管等
黄 銅	Cu 60~80, Zn 40~20	稀鹽酸, 食鹽水等に耐ふ	機械部分品, 加熱管等
青 銅	Cu 88~96, Sn 12~4	強くて硬く, 耐蝕性大	弁類, 其他部分品等
磷 青 銅	P 0.1~1.0 を含む青銅	摩耗に耐へ, 耐蝕性大	機械装置の部分品等
アルミニウム	Cu 89~95, Al 11~5	摩耗に耐へ, 耐蝕性大	ポンプ等の部分品等
青銅	Ni 67, Cu 28, Fe,	加工容易, 稀硫酸等に耐ふ	ポンプ其他の機械
モネルメタル	Mn, Si 等 5		
アルミニウム	Al (Si を含む, 純度高き程優良)	酸に強く, アルカリに弱し	硝酸, 醋酸等を扱ふ装置
熔融石英	SiO <sub>2</sub>	熱の急變に耐へ, 絶對耐酸	合成鹽酸等を扱ふ装置
ガ ラ ス	Na <sub>2</sub> O, CaO, SiO <sub>2</sub> 等	耐酸, 耐蝕, 機械強度小	藥品塔, 内張等に使用
珪 礬 鐵 器	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 等を含むガラスを引いた鐵板	清潔, 破損し易く修繕困難	飲食物等を取扱ふ装置
耐酸陶磁器	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 等	耐酸性甚大, 破損し易し	純度を重んずる藥品の取扱装置
耐酸石材	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 等	耐酸, 耐熱性强し	硫酸製造塔などに使用
セ メ ン ト	CaO, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 等	耐酸性弱し	タンク其他 (塗料を施す)
ゴ ム	炭化水素の硫化物	酸とアルカリに耐ふ, 熱に弱い	鹽酸等を扱ひ, 内張に用ふ
木 材	纖維素, リグニン等	比較的藥品類に耐へる	木槽, 濾棒其他
木 綿	纖維素	アルカリに強く酸に弱い	濾布其他
羊 毛	蛋白質	酸に強くアルカリに弱い	濾布其他



第2表 各種薬品を取扱ふ材料の選定

薬品の種類	機械装置の材料
鹽酸	ゴム張, 耐酸陶磁器, 石英, モネルメタル, Ni-Mo-Fe-Mn 合金等
弗化水素酸	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)
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
食鹽溶酸	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時), 耐酸陶磁器, ゴム張, 鉛張等
晒粉液	タイル張, セメント, 鉛, 銅, 耐酸陶磁器, ゴム張等
醋酸	銅, アルミニウム, 珪素鐵, 18-8 不銹鋼等
高温高ガス	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, 其他多くの固體を取扱ふ工場や選鑛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。但し選鑛作業の場合は鑛物中の不用物を除くために先づ粉碎を行ふのである。

粉碎を行ふには先づ粗砕を行ひ, 次で細粉, 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出来る。

- (1) 粗砕機
- (2) 細粉碎機
- (3) 微粉碎機

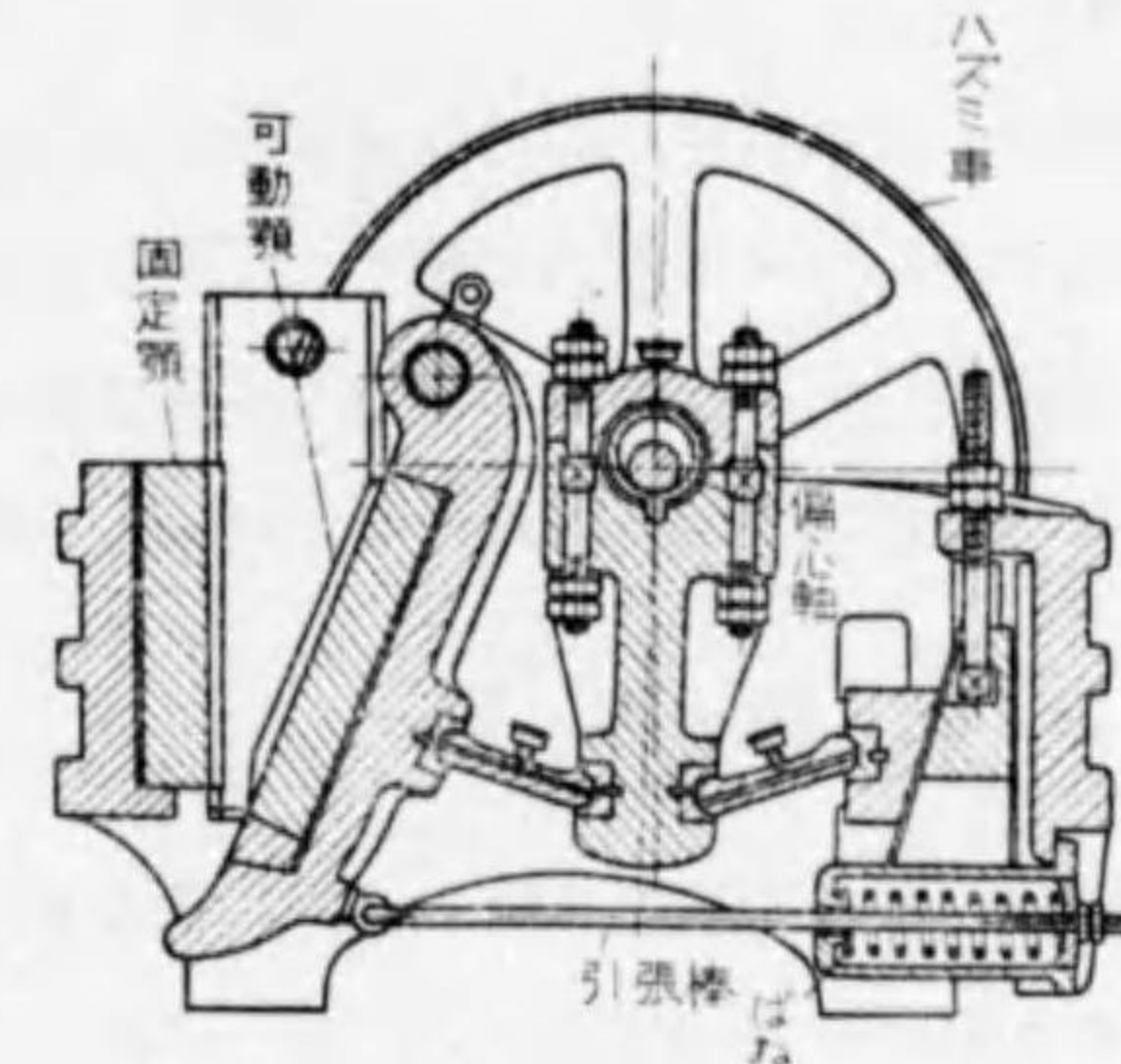
尙木材のやうな纖維組織を持つてゐるもの, 石炭のやうな脆いもの, 濕つた粘土のやうな粘着し易いもの等を碎く特殊の粉碎機を碎解機と稱してゐる。

1. 粗 碎 機

粗砕機には咀碎機と旋動粉碎機の2種ある。

(1) 咀碎機 (Jaw crusher)

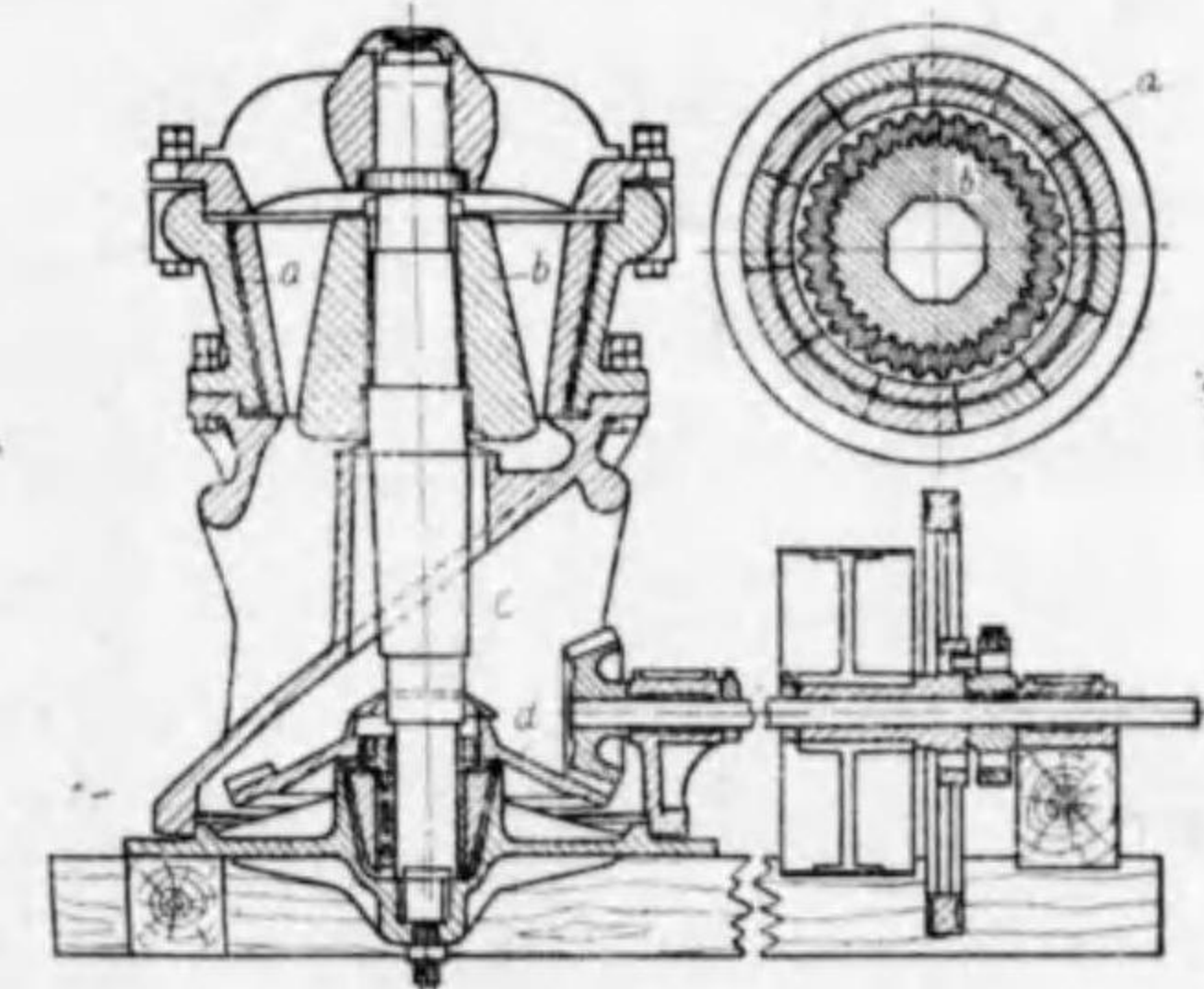
これは顎で物を咀む原理を應用したものであつて, 2個の顎板を向ひ合せておき, その一方を固定し, 他方を往復運動で動かして其間で原料を嚙み碎くのである。咀碎機は最も普通に使はれる粗砕機である。



第2圖 咀 碎 機

(2) 旋動粉碎機 (Gyratory crusher)

これは恰も攪り鉢の底を抜いたものゝ中へ太い攪りこぎを差し込んで, 攪りこぎを廻しながら物を碎くやうな仕掛けである。但し粉碎の仕方は殆ど壓力のみで碎くのであつて, 攪り潰す働きは無い。外側の中空圓錐形の粉碎面は固定



第3圖 旋 動 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



してゐて、内側の圓錐形粉碎面は軸につながつてゐて運動する。但しその運動は單なる回轉運動ではなくて、獨樂のや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ゐるために起されるのであつて、丁度擲りこぎのや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時にその壓力に依つて原料が碎かれるのである。

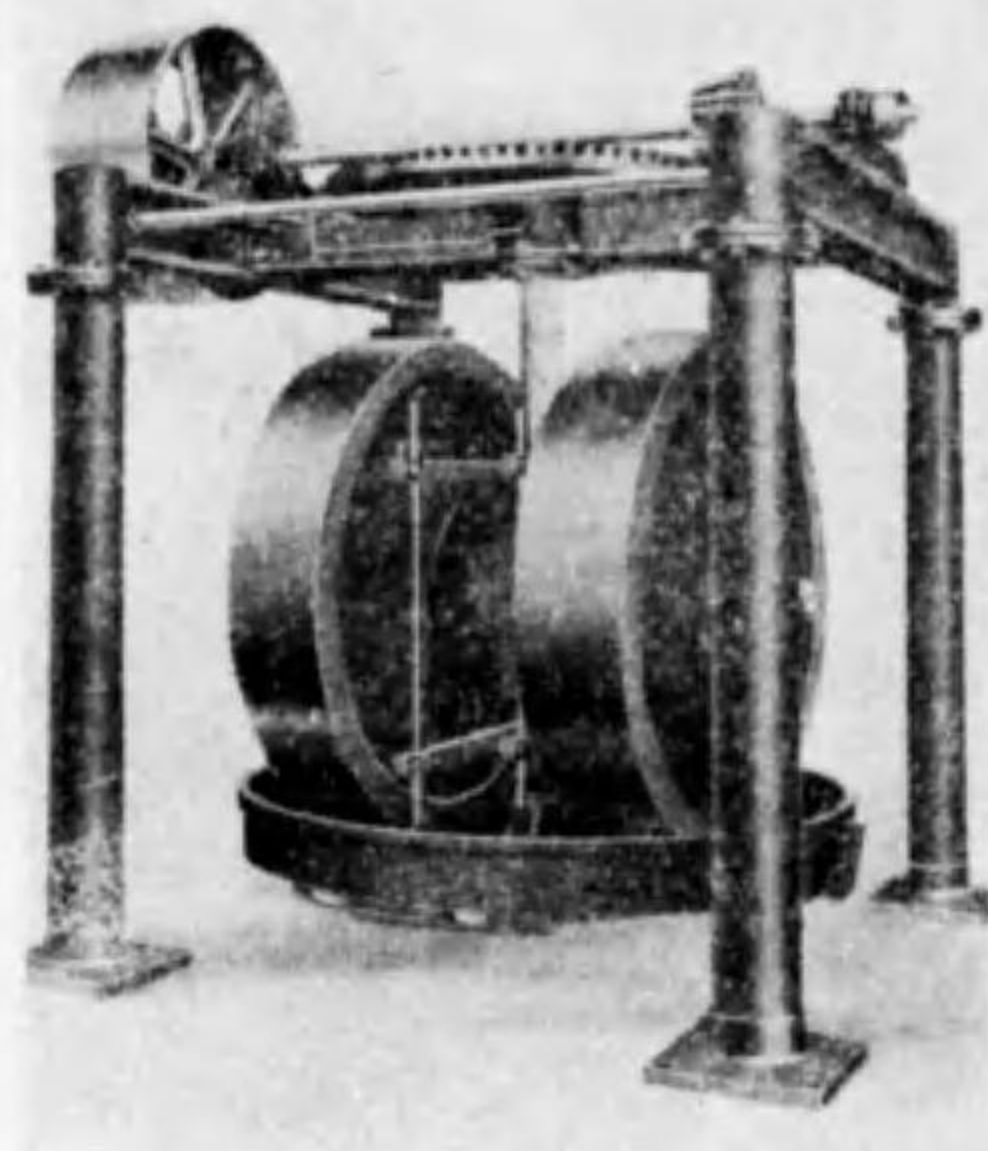
旋動粉碎機は**粉碎能力**が極めて大きく、その割には動力の消費が少いのであつて、大規模の粉碎の場合に適した粉碎機である。

## 2. 細 粉 碎 機

細粉碎機には次の4種あるが、最も普通に用ゐ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個を荷車の車のやうに1つの水平軸で連絡して、軸の中央にもう1つの軸を垂直に立て、これを齒車で回轉するやうにしたもので、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ふ働きの外に、



第4圖 エッジランナー

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せるやうな働きもある。

エッジランナーは石のやうな硬い物を碎く場合にも用ゐられるが、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ゐられる。尙エッジランナーは水を加へてしるこ状にして粉碎する場合にも用ゐられる。これを**濕式粉碎**といふ。

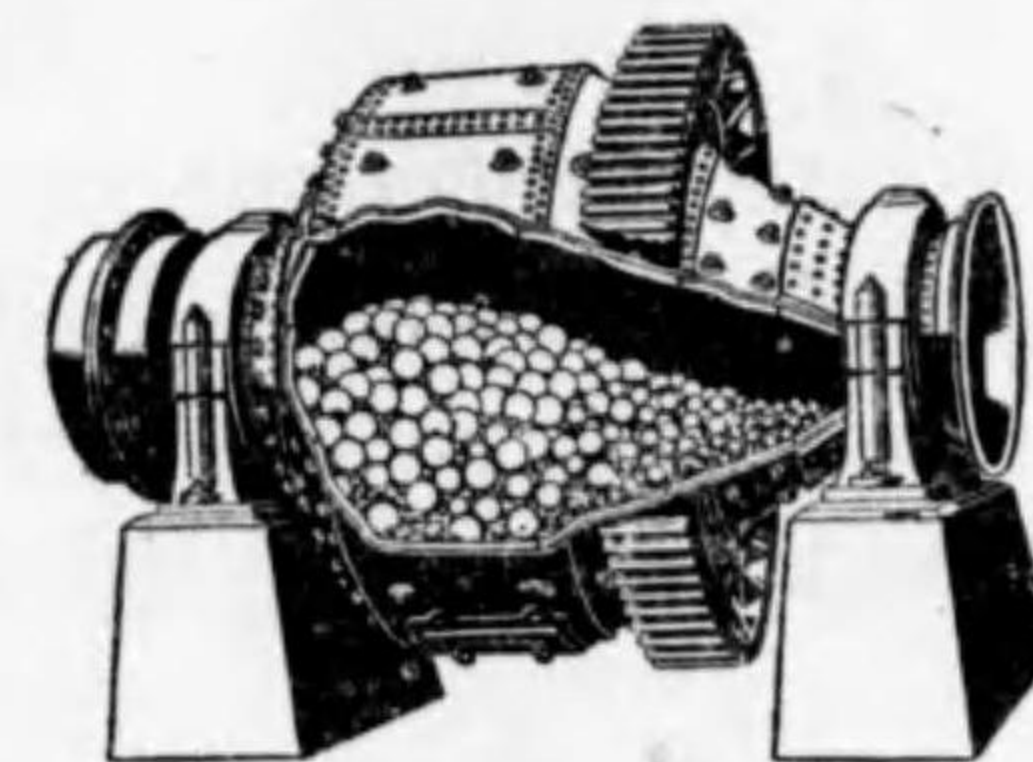
(3) **コーヒーミル** (Coffee mill) これは中空圓錐の内面に襜をつけたものの中に、もう1つの圓錐の外面に襜をつけたものを挿入れて回轉し、兩粉碎面の齒と齒の間で原料を擦り碎く機械であつて、穀類その他柔いものを小規模に粉碎する場合に用ゐられる。

(4) **搗 臼** これは臼の中に杵を落下させてその衝撃に依つて粉碎を行ふものであるが、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時などに用ゐられる。

## 3. 微 粉 碎 機

微粉碎機には凡そ次のやうな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數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、若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。



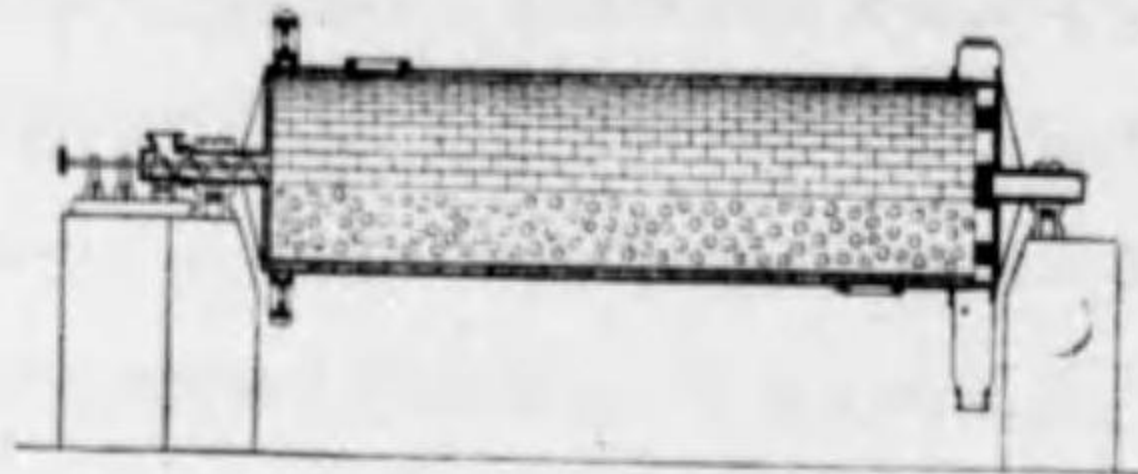
第5圖 圓錐形ボールミル

(2) **チューブミル** (Tube mill)



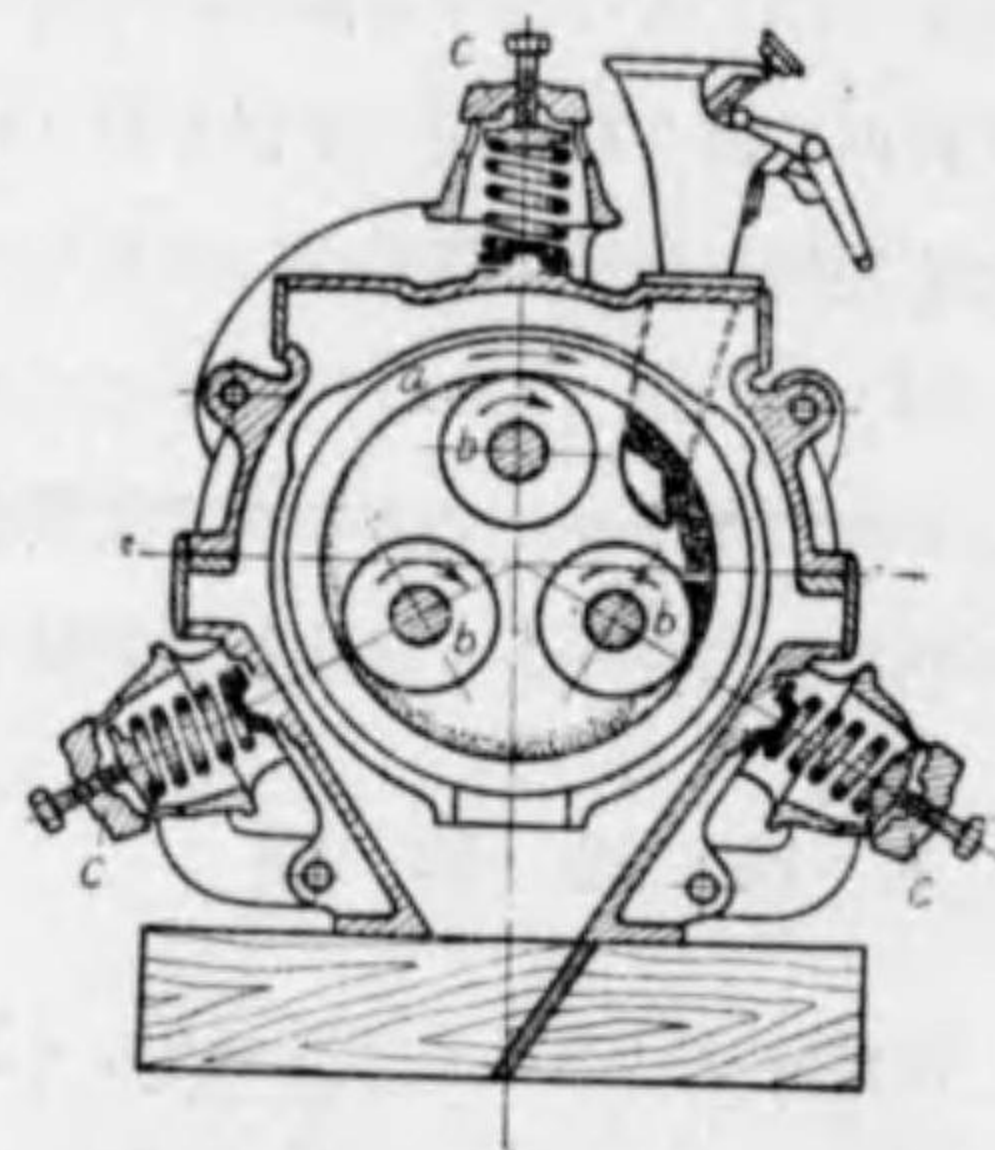
これは細長い横置圓筒の中に多数のボールを入れて回轉し、原料を圓筒の一端から送入して粉砕物を他端から排出するやうにしたものであつて、ボールミル

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ゐる。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砕機で、遠心力に依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依つて微粉に碎く機械である。この微粉砕機には種々の設計考案があるが、何れも高速度の粉砕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。



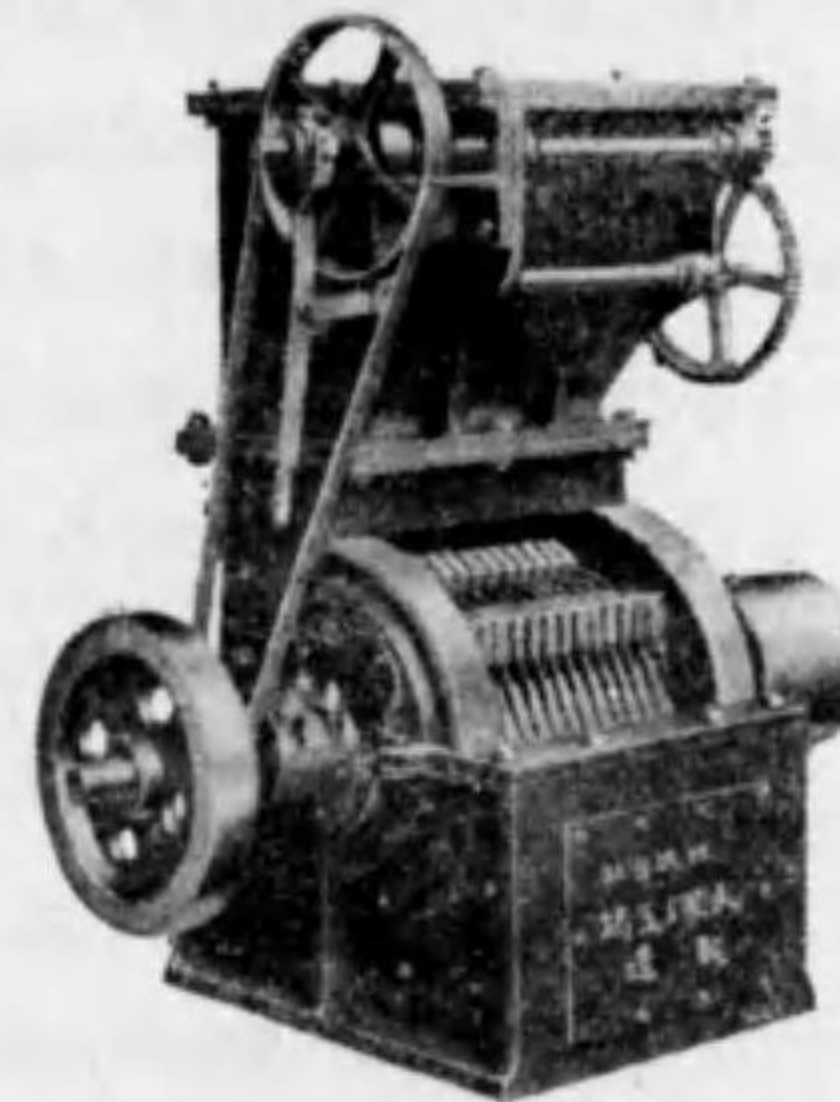
第7圖 遠心ロールミル (Kent)

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)

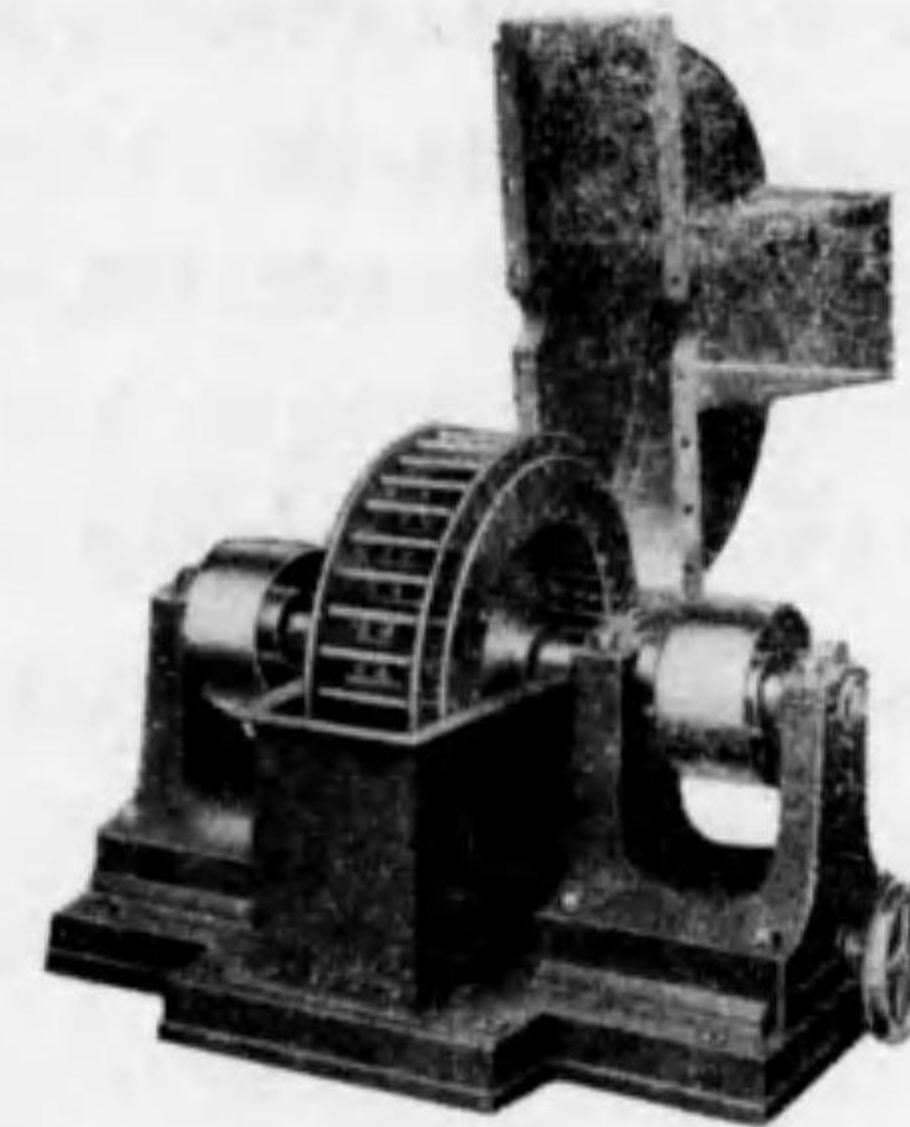
(4) 挽臼 これは豆腐屋が豆を擦り潰すのに用ゐる機械と同じもので、圓板状の石又は鐵の面に凹凸の溝を放射状に造り、これを2枚向き合せてその1方を回轉しながらその間で原料を擦り潰す機械である。ペイントの製造、チョコレート製造等の場合に用ゐられる。

#### 4. 碎解機 (Disintegrator)

碎解機は急激な打撃又は引き裂くやうな働きで粉砕を行ふもので、脆いもの、粘着性のもの又は纖維組織のものを粉砕するのに適してゐる。碎解機には次のやうな3種の型がある。



第8圖 ハンマー型碎解機

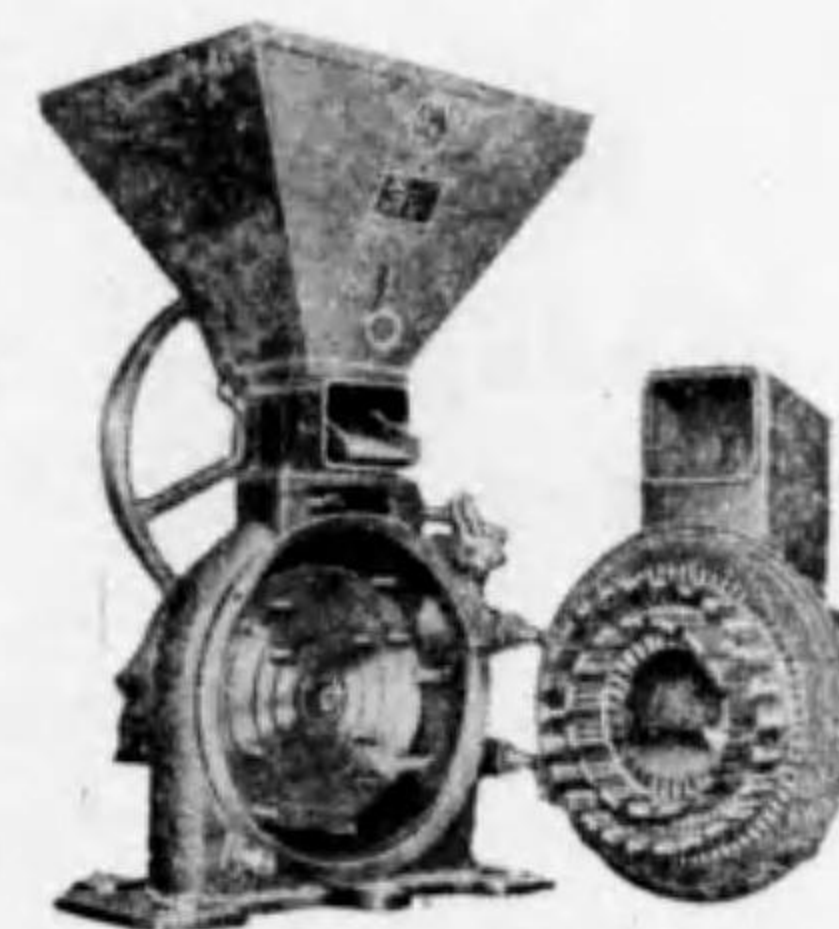


第9圖 籠型碎解機

(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ゐて、圓板又は軸の高速回轉に依つてこのハンマーが回轉して原料を打ち碎くものである。

(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、鐵棒の打撃力に依つて粉砕を行ふものである。

(3) 角柱型碎解機 これは角型の撃柱を數個植ゑた回轉板に、齒輪状をなした固定板を向ひ合せ、回轉板の高速回轉に依つて角柱の衝擊作用と引き裂きの作用を起させて粉砕を行ふものである。



第10圖 角柱型碎解機 (奈良式)



### 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出来る。

- (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+晒粉等)
- (3) 捏和機: 固體と液體 (粘稠なもの) を練り混ぜる機械 (小麦粉+水等)

#### 1. 混合機 (Mixer)

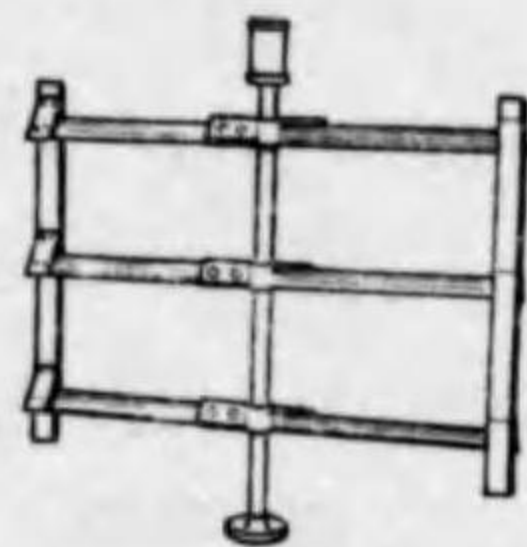
混合機には横置の回轉圓筒の内部に棚板を取付けたもの, 螺旋型の軸を回轉して混合を行ふもの, その他回轉鋤等種々ある。



第11圖 圓筒混合機

#### 2. 攪拌機 (Agitator; Stirrer)

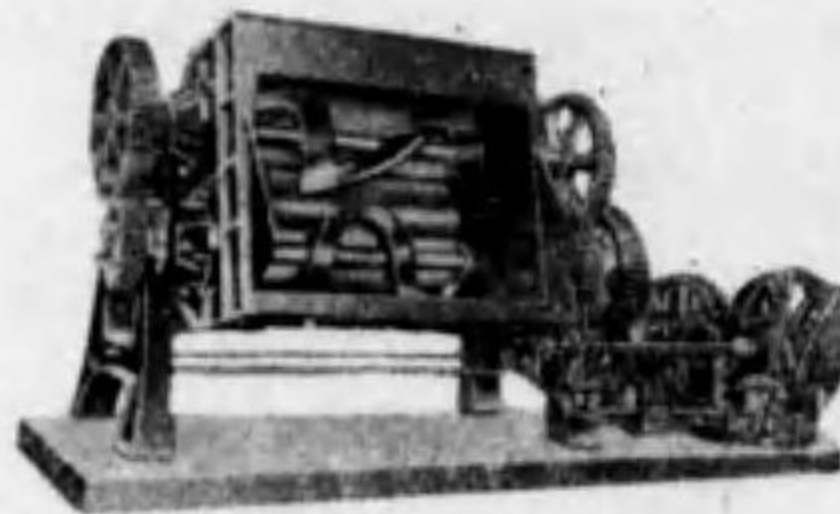
攪拌機には回轉軸に權 (細長い板) を取付けたもの, プロペラ, 螺旋軸, 螺旋帶等を回轉するもの, タービン式のもの等種々ある。



第12圖 權型攪拌機

#### 3. 捏和機 (Kneader)

捏和機には籠を回轉するもの, 太い丈夫な回轉腕を備へたもの等があり, またエッジランナーも捏和機として用ゐられることがある。



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ゐる。

混合物の分離法を大別すると次の2種となる。

(A) 化學的分離法 これは溶劑, 藥品等を用ゐて或成分を抽出する方法であつて, 例へば揮發油を用ゐて大豆から大豆油を抽出する方法, 温湯を用ゐて甜菜から砂糖を抽出する方法, 藥品を用ゐて不純物を抽出除去する方法等種々ある。抽出法を行ふには殆ど抽出を終つた原料を新溶劑で處理し, 殆ど使用を終つた溶劑で新原料を處理するといふ方針が望ましい。かうすると抽出は完全となり, 而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。

(B) 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若くは機械的方法に依つて分離を行ふものである。機械的分離法には混合物の種類に依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物質の組合せに依つて成つてゐる6種の混合物に就て分離法を考へて見やう。

#### 1. 固體と固體の混合物

固體と固體の混合物の分離法には次の如きものがある。

- (1) 篩別法 これは篩を用ゐて固體粒の大小を分別する方法である。
- (2) 水簸法 これは流水を用ゐ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。固體粒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出来る。粘土, 澱粉等の精製, 其他選鑛等に應用される。

(3) 風簸法 これは固體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時に行はれる。



(4) 浮游選鑛法 原鑛石の粉末に多量の水を加へ、之に微量の樟腦油その他の油類を加へ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、廢石その他不用物質が沈降して除かれる。

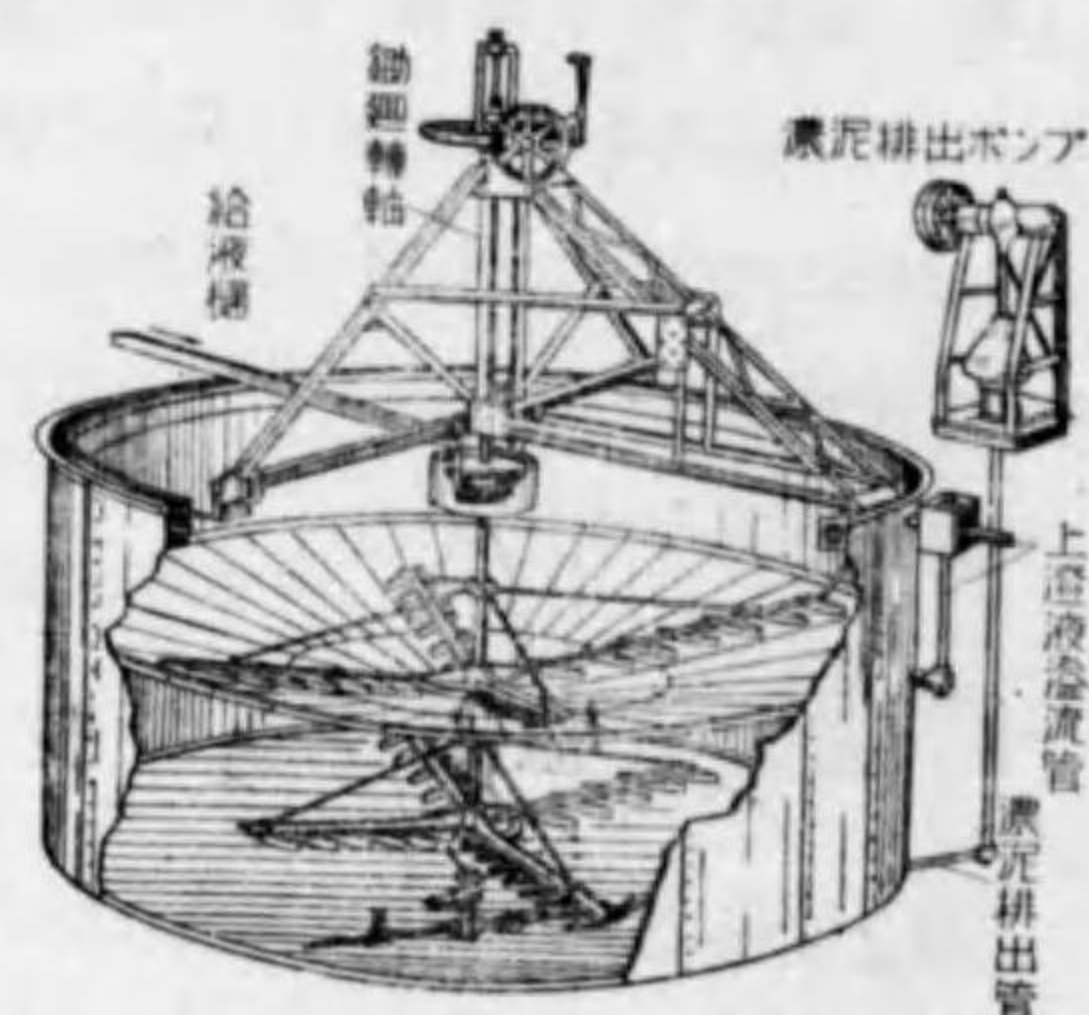
(5) 磁氣分離法 固體粒の中に鐵片、鐵屑、磁鐵鑛等の磁性のあるものが混つてゐる場合には電磁石を用ゐて分離することが出来る。

## 2. 固體と液體の混合物

固體と液體の分離法には次の4種がある。

(1) 沈澱法 これは液體中に浮游してゐる固體粒を重力に依つて沈澱させる方法であつて、多量の液體中に固體粒が混つてゐる場合に豫め大部分の液體を除去する場合に有利に行はれる。沈澱器の1つとして甚だ優秀な機能を持つものに**ドル沈澱器 (Dorr thickener)**といふのがある。これは浅い大きな圓筒形のタンクで、固體粒を含んだ液體をその中央上面に静かに流し込むのである。すると固體粒は次第に沈降し、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ゐて其處に回轉鋤が備へてあつて静かに回轉し、沈澱した泥狀物を中央の凹所に集め、之をポンプで抜き出すやうにしてある。

(2) 濾過法 これは後の濾過器の處で述べる。



第14圖 ドル沈澱器(2段式)  
上段の沈澱物は中央部の孔から下段に下る

(3) 壓搾法 これも便宜濾過器の處で述べる。

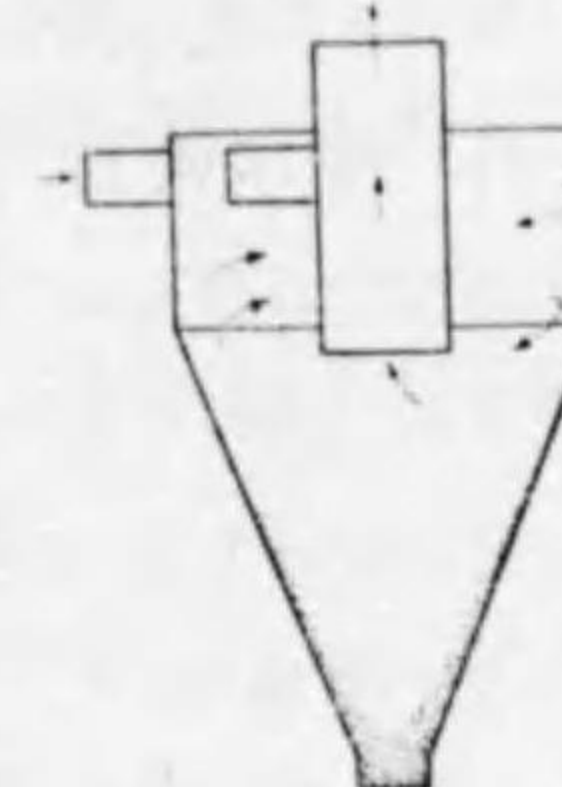
(4) 遠心分離法 これも便宜濾過器の處で述べる。

## 3. 固體と氣體の混合物

固體と氣體の分離法には次の5種がある。

(1) 除塵室 固體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體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、固體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刎ねつけられ、器壁に沿つて下り、下部圓錐の先端に集つて其處から排出され、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 これは布製の細長い袋を用ゐて氣體中の固體微粒を濾過するのであつて、亞鉛華の採集、製粉工場、麥芽工場等に用ゐられてゐる。

(4) 液體面に附着させる法 液體で濡らした板、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濡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ひ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寄せられ其處で沈積する。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ゐる。



#### 4. 液體と液體の混合物

液體と液體の混合物には次のやうな場合がある。

- (1) 液體が2層となる場合 この時は1層宛抜出す。(傾瀉法)
- (2) 乳濁の場合 この時は加温法、遠心分離法又は高壓電氣法を行ふ。
- (3) 溶液の場合 この時は蒸溜法を行ふ。

#### 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) これは液體が微粒となつて氣體中に浮遊してゐるものであつて、この時は**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へて**遠心力**で微粒を外壁に刎ねつけるか、又は**高壓電氣法**を行ふ。

(2) 溶解ガス 氣體が液體に溶解してゐる場合には加熱、減壓、空氣吹込等の方法に依つてガスを追出すか、又は藥品を加へ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時等に行ふ。
- (2) 吸着法 活性炭、酸性白土、シリカゲル等を用ゐて或成分を吸着分離する。吸着したものは加熱に依つて脱着させる。
- (3) 吸収法 水、アルカリ等の藥品を用ゐて或成分を吸収する。

### 第5節 濾過器

#### 1. 濾過總論

**濾過と濾材** 濾過といふ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ゐる固體粒を分離する操作であつて、化學工場でも廣く行はれてゐる操作である。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、炭酸石灰等を加へて沈澱を濾し易くする場合がある。このや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**に依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。これは沈澱物の回収が不必要の時に用ゐられる。

(2) 木綿、麻、羊毛等で織つた織物、(時として金網)を用ゐるもの。織物の濾材を**濾布**と稱する。濾布を用ゐ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ゐられ、細菌等を除去するのに都合がよい。

また液體を押し流す方法に依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、重力に依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**同轉濾過器**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。



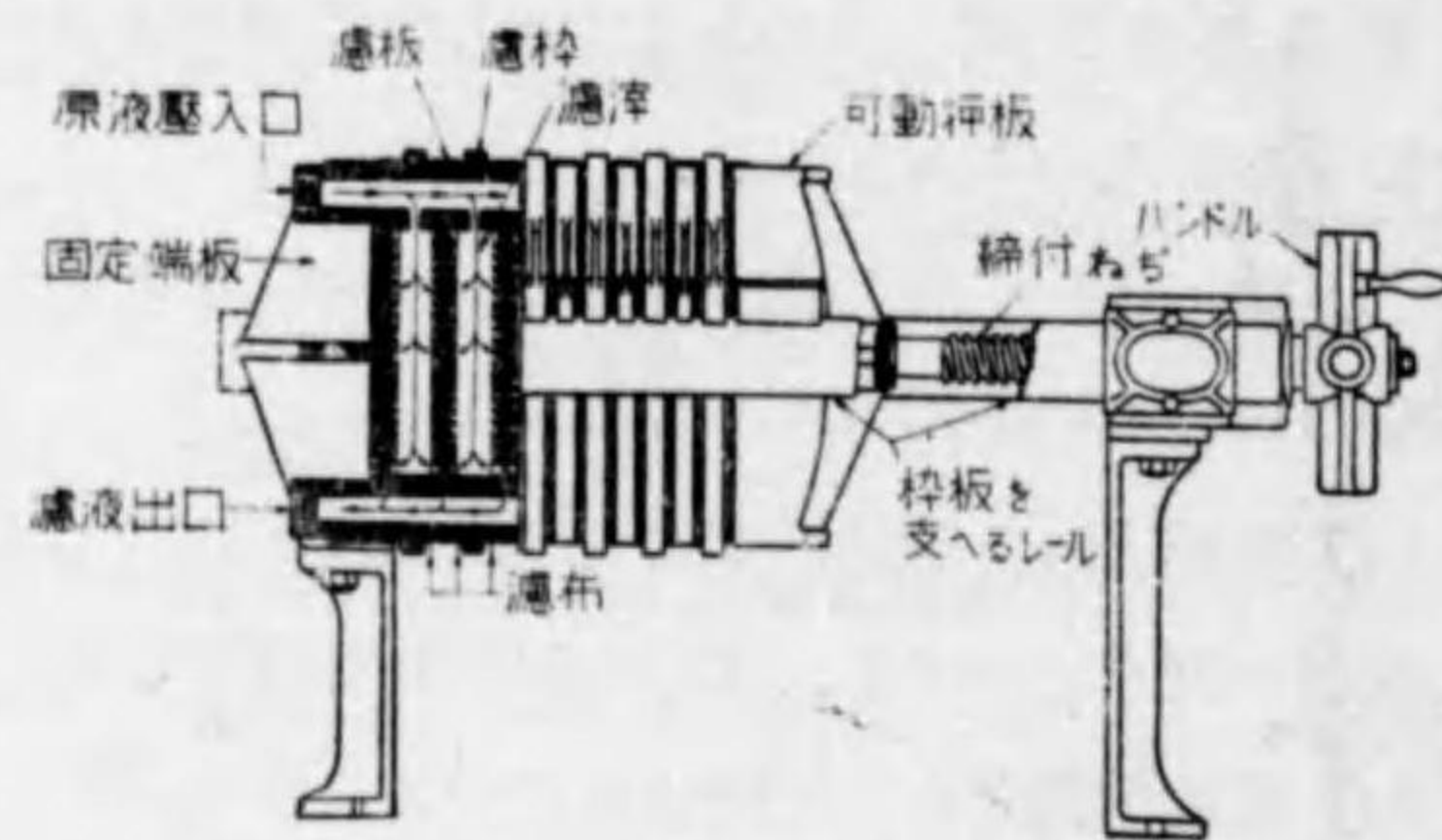
- (b) 壓濾器 濾過板を多數重ねて原液を壓入する。  
 (c) 葉狀濾過器 多數の葉狀の濾過面に原液を壓入する。  
 (4) 壓搾機 固體中の液體を壓力に依つて搾り出すもの。  
 (5) 遠心分離機 これは遠心力に依つて液體を刎ね飛ばすか、または液體中の微粒を迅速沈澱させるものである。  
 次に最も普通に用ゐられる濾過器數種に就て述べて見やう。

## 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ふものであつて、

濾過能力が大きく、各種の工場で一般に用ゐ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ゐる。濾板の兩面には凹凸の裝があ

つて恰も洗濯板の波形面のやうになつてゐる。この裝面に濾布を當て、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裝面を傳つて流下し、濾滓は濾枠の中に溜るのである。濾板と濾枠を交互に濾布を挟んで多數に竝べ、全體をしつかり締めつけて原液を各濾枠に送り、濾液を各濾板から排出させるのである。各濾枠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。濾枠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、濾枠を取りはづして濾滓を取出すのである。



第16圖 壓濾器

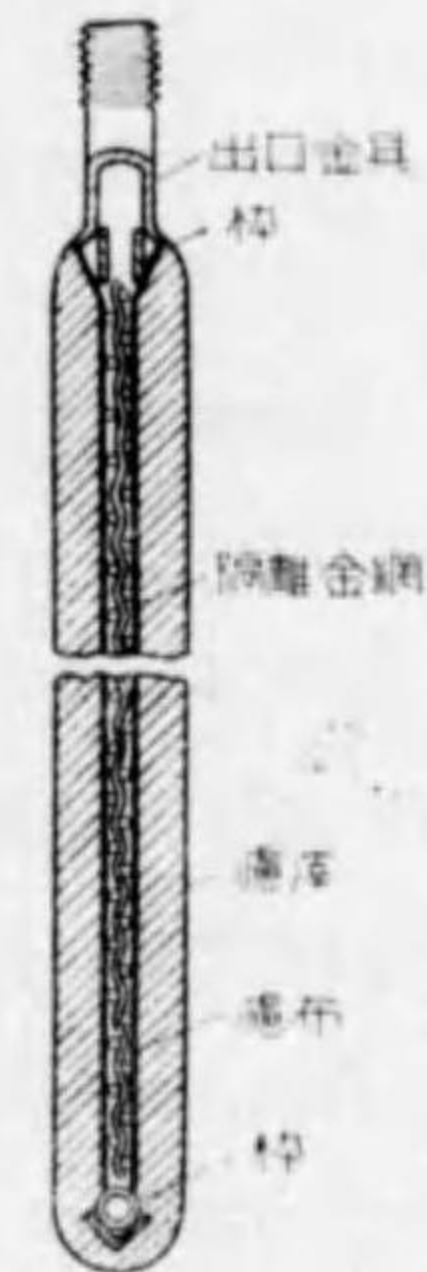
濾滓が餘り多く溜らないやうな原液であるならば、濾枠を用ゐないで濾板のみを用ゐてもよい。この場合には濾板の濾過面を外縁よりも窪ませておくのである。すると兩濾板の間に空隙が出来て枠の代りとなり、濾布と濾布との間が袋のやうになつて其中に濾滓が溜るのである。

壓濾器は萬能的な調法な濾過器であるが、濾滓の取出しに手數がかかるのが缺點である。

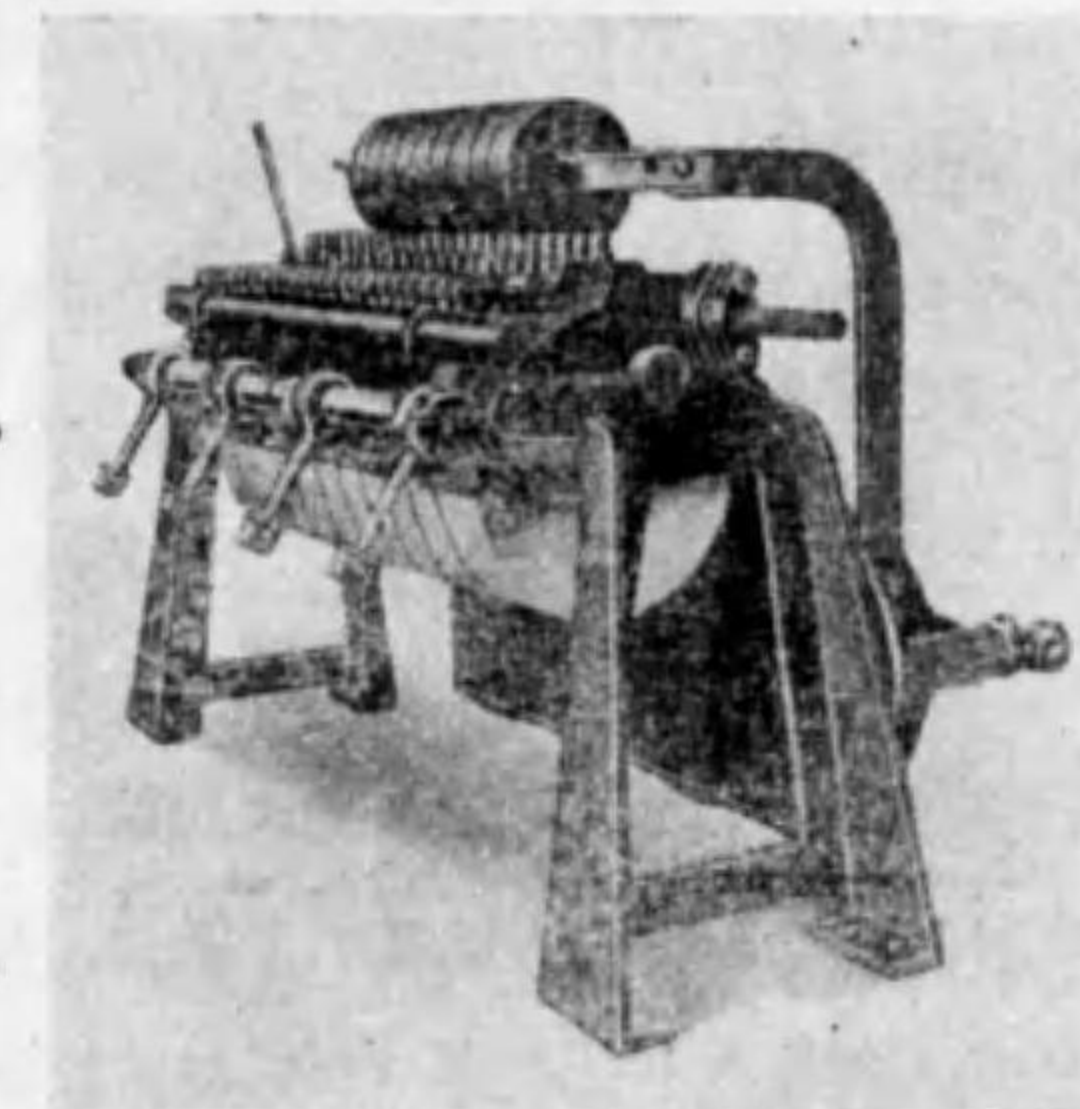
## 3. 葉狀濾過器 (Leaf filter)

これは濾過面も多く、濾滓の取出しが便利であるから、濾滓の多く溜るやうな場合に用ゐると便利である。枠に金網を張り全體を濾布で包み、濾液の流出管を枠に取付けたものを濾葉と稱する。1つのタンクに多數の濾葉を吊し、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時にタンクをあけて濾滓を剥ぎ落せばよい。これが葉狀濾過器の特徴である。

葉狀濾過器にはダネック、ケリー、スキートランド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ゐて、その天井に多數の團扇のやうな圓形濾葉を吊し、下方の半圓筒を蛤貝のやうに閉ぢ合せて密閉し、この圓筒内に原液を壓



第17圖 濾葉



第18圖 スキートランド濾過器

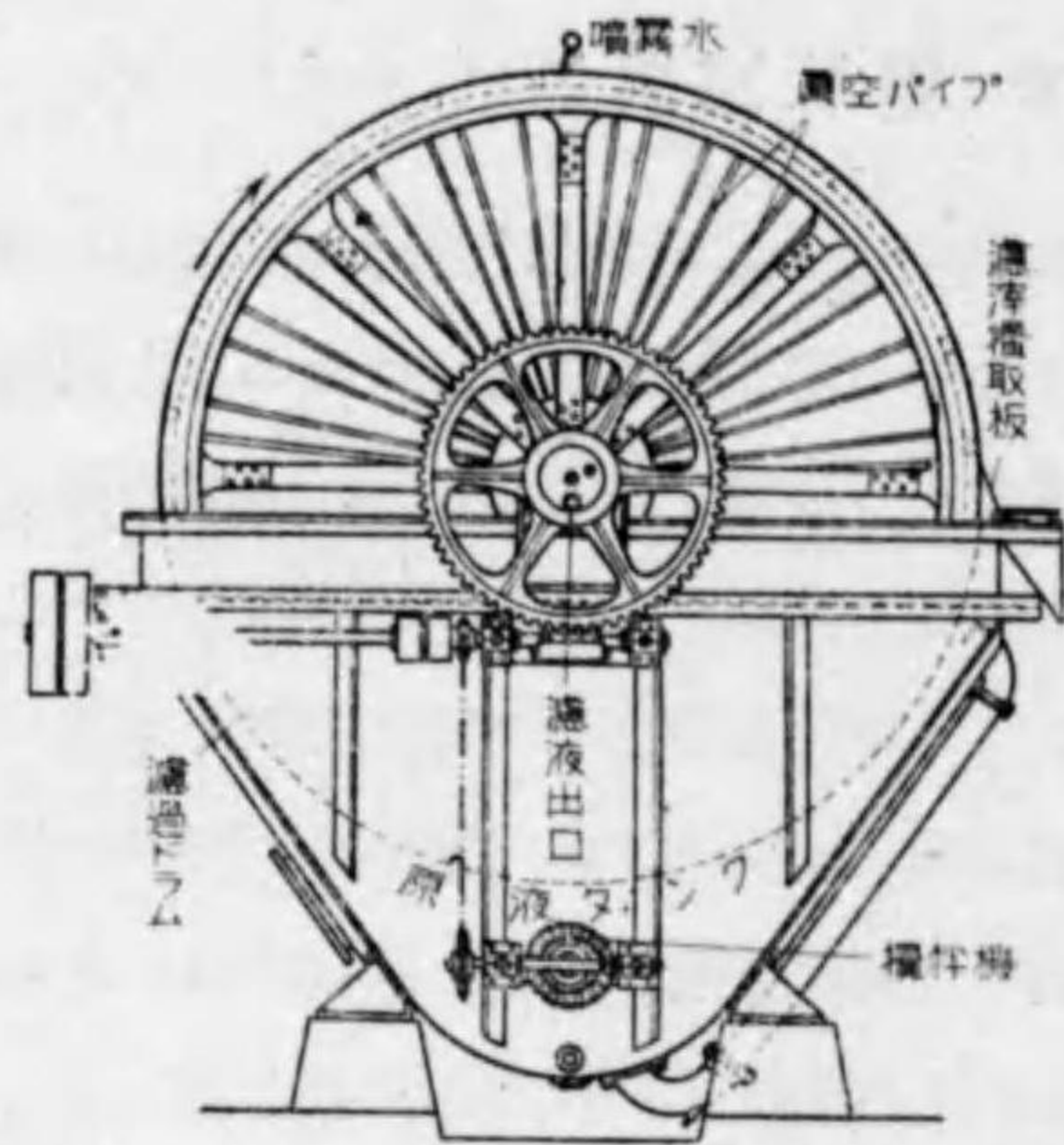


入すると濾液は各濾葉の上部排出管から流出し、濾滓は濾葉の周囲に附着して溜る。濾滓を取出すには下方の半圓筒を開けて濾滓に噴水をかけるなどして剝落させればよい。

#### 4. オリヴァー回轉濾過器

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ふのに適してゐる。

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ひ、濾液は回轉軸の方へ真空に依つて吸ひ込まれ、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水の噴霧に出逢つて洗滌され、最後に濾滓搔取板に觸れて搔取られ、濾過面は再びタンクの中に入つて行くのである。



第19圖 オリヴァー濾過器

#### 5. 遠心分離機

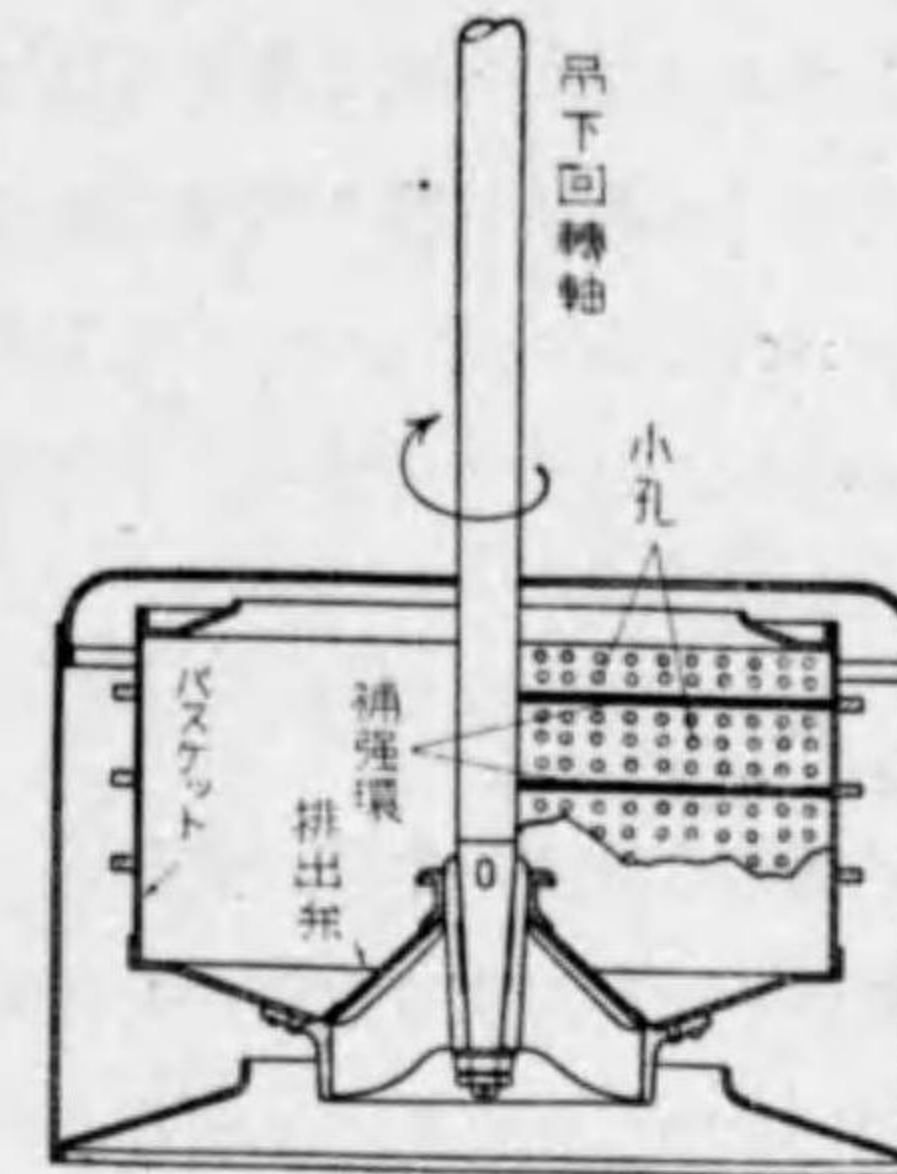
重力の代りに遠心力を應用して分離操作を行ふ機械を遠心分離機と稱する。遠心力は回轉速度の2乗に比例し、回轉速度が1分間數百、數千乃至數萬回となると遠心力は重力の數百、數千乃至數萬倍となる。普通の遠心分離機は多數の小孔を穿つた回轉容器即ちバスケット (Basket) を使用するものであつて、必要があればバスケットに金網をあてゝ用ゐる。原料を

バスケットに入れて高速度に回轉すると液體は周圍に刎ね出され、固體はバスケット内に残るのである。此種の遠心分離機は砂糖の結晶を粘稠な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ゐられ液體の分離が非常に良く出来るので都合がよいのである。近年は原液の送入、濾滓の剝落等が自動的に行はれるやうになつた連続運轉の遠心分離機が製作

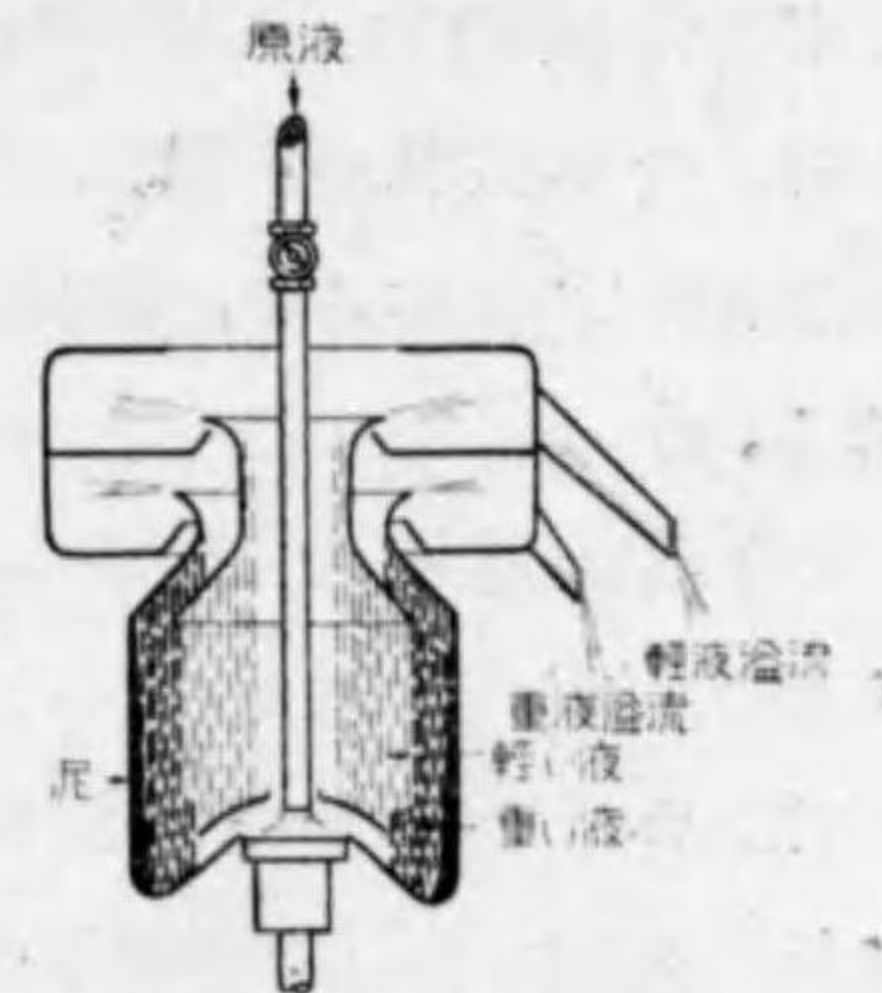
されるやうになつた。これはバスケットの回轉を止める必要が無いから起動に要する動力が節約され、人手を要せず、分離能力も大きく、大規模の工場に適してゐる。

遠心分離機にはバスケットの代りに孔のあいてゐない回轉容器即ちボウル (Bowl) を使用するものもある。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、比重の差に依る沈降分離作用を遠心力に依つて強大ならしめるものである。此種の遠心分離機は連続的操作のものが多く、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るのである。尚ボウルの内部に傘狀の圓錐板を多數に挿入して分離面を多くしたものもある。此種のもは牛乳からクリームを



第20圖 遠心分離機



第21圖 遠心分離機 (ボウル使用)



分離したり、或は油の中の不純物を除去したり、或は醱酵液から酵母を分離したりするのに廣く用ゐられてゐる。また細長い圓筒のボウルを用ゐて1分間2~3萬回轉を行はしめるシャープレス超遠心分離機 (Sharples super-centrifuge) といふのも出來てゐる。これは遠心力が強大であるから極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。また蒸發に依つて結晶を得る場合もある。

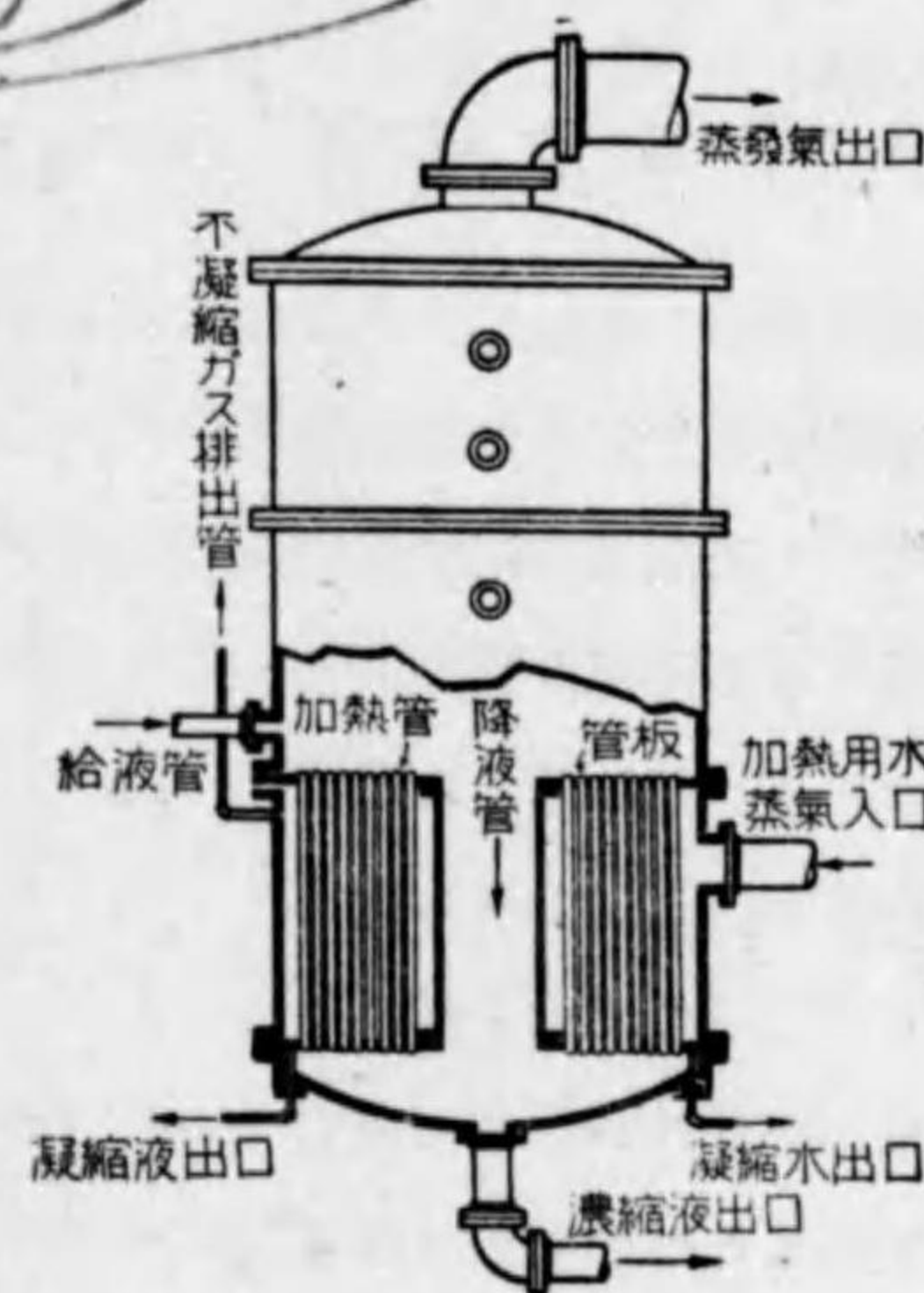
### 1. 蒸發法の種類

- (1) 天日蒸發法 海水を天日で蒸發して製鹽を行ふ場合等。
- (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ゐる。
- (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ふ。
- (5) カスケード式蒸發法 稀硫酸を濃縮する場合に珪素鐵の蒸發皿を籬段式に竝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はしめる。
- (6) 直火式蒸發器 液を鍋に入れ、下から火を焚いて熱するもの。苛性ソーダ液の仕上の煮詰、其他小規模の場合に行はれる。
- (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ゐて加熱面積を多くする。水蒸氣は管の中に通ずるか又は管の外部に通ずる。加熱管を備へた蒸發器を蒸發罐と稱する。

### 2. 蒸 發 罐

蒸發罐には種々の型式があるが最も普通に用ゐられるのは標準型蒸發罐である。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、液の對流作用をよくしたものである。加熱用水蒸氣は蒸氣室に入り垂直管の周圍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圍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。蒸發した蒸氣 (蒸發氣) は罐の上部から出る。



第22圖 標準型蒸發罐

### 3. 眞空蒸發罐 (Vacuum pan)

蒸發器から蒸發して出て來る蒸氣を復水器 (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ふことが出来る。これが即ち眞空蒸發罐である。眞空蒸發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出来るから次のやうな利益がある。

- (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



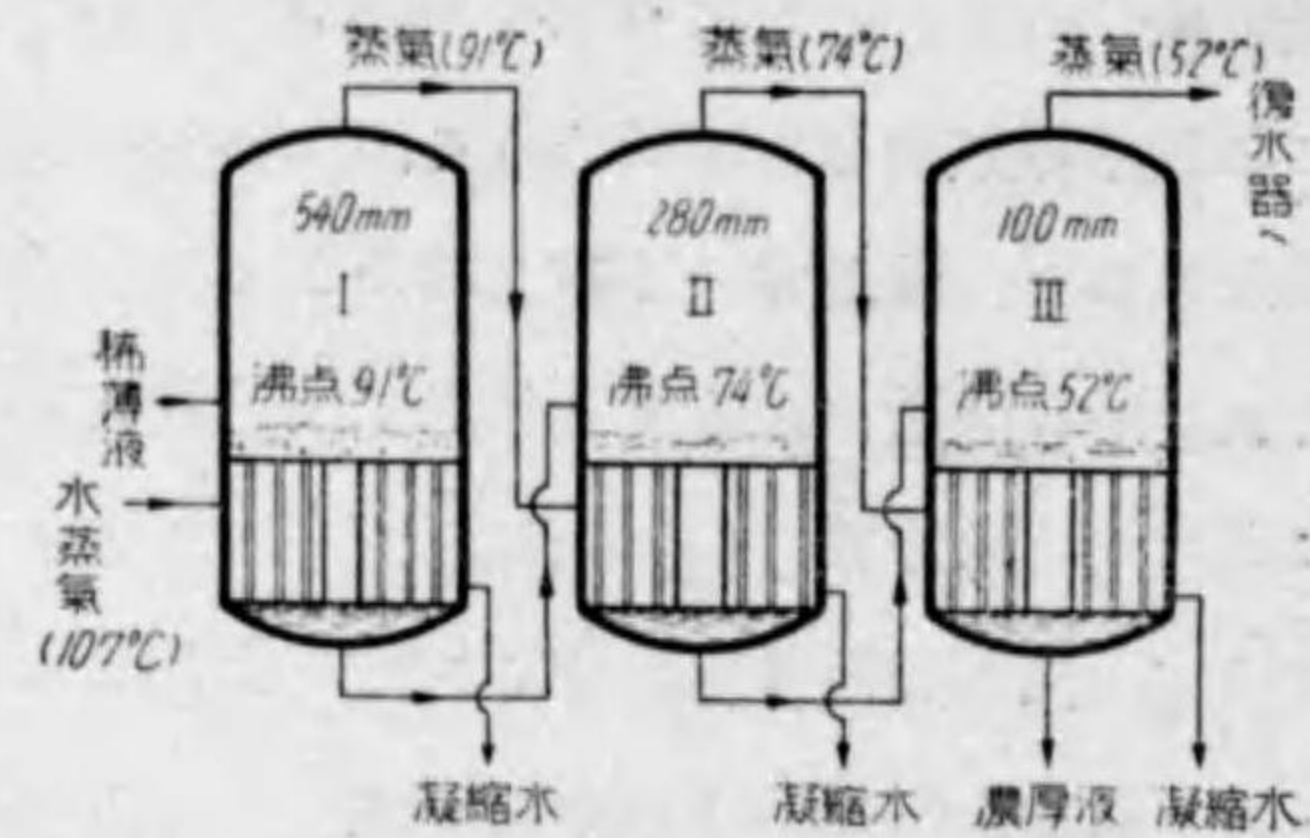
發するから蒸發能力が増加する。

(2) 分解作用の減少 砂糖液、牛乳其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溫の廢蒸氣でも熱源として利用できる。

#### 4. 多重效用罐 (Multiple effect)

蒸發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個の蒸發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の蒸發罐の液室は第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



第23圖 3重效用罐

發罐である。即ち次第に減壓となした數個の蒸發罐を並べ、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。この場合各蒸發罐を效用罐と稱する。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出す。このや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ゐられてゐる。

## 第7節 乾燥器

乾燥器として最も普通に用ゐられるものは加熱蒸發に依る乾燥器であつて、その代表的のものを數種あげて見やう。

### 1. 乾燥室

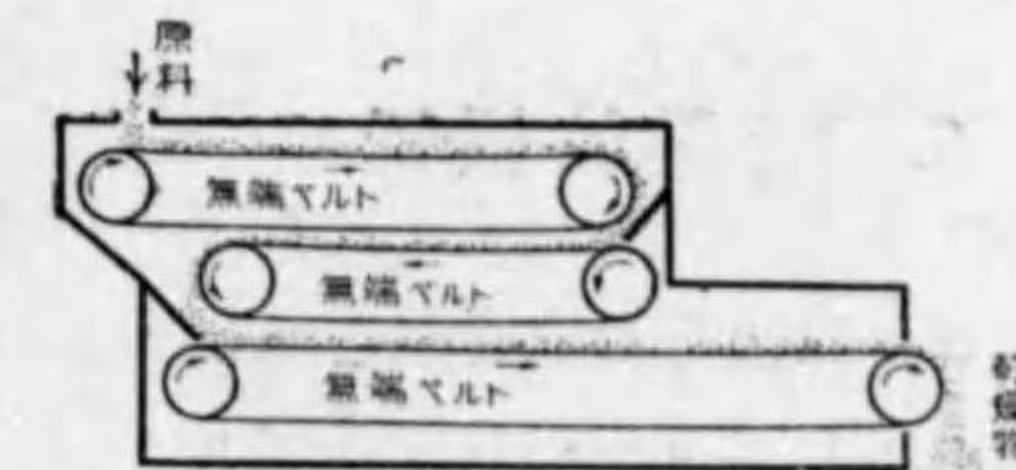
これは室または函の中に原料を置き、これに熱空氣を通じて乾燥を行ふものであつて、粘土成形物、角砂糖、木材、洗濯物、麥芽等の乾燥に用ゐられる。また乾燥函の中に加熱管を配置し、函を密閉して真空ポンプに連絡して真空乾燥を行へば低溫度で乾燥することが出来る。食料品等は真空乾燥を行ふのがよい。

### 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ふものである。これは大規模の乾燥に適する。

### 3. 帶乾燥器 (Band dryer)

これは無端ベルトを數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 帶乾燥器

### 4. 圓筒乾燥器



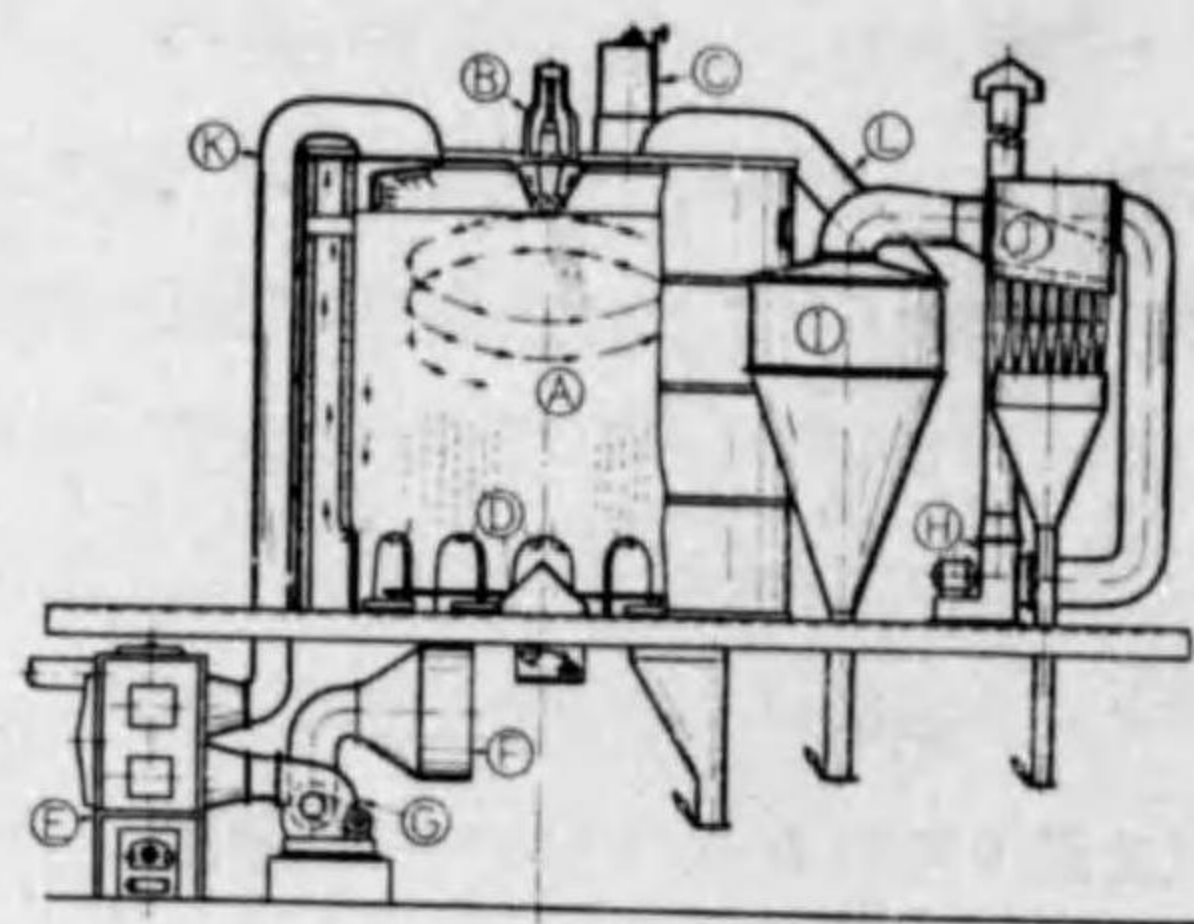
これは圓筒の内部に加熱用の水蒸氣を通しておき、圓筒を回轉しながらその表面に原料を接觸させて乾燥を行ふものであつて、紙、織物等を乾燥する場合に廣く用ゐられ、また牛乳、鶏卵、酵母泥等の液状のものを蒸發乾燥して粉末状のものを得るためにも用ゐられる。液状のものを取扱ふには加熱圓筒の表面に原料を薄膜状となして流しかけ、圓筒が1回轉を終る前に乾燥物を板で掻き取るやうにする。又全體を密閉して減壓にしておけば蒸發乾燥は低温度で行はれ、有機物の分解が少くなる。

### 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やうにしたものである。尙原料がよく熱氣と接觸するやうに圓筒内部に數個の棚板のやうなものを設けて原料をよく擴げてやるやうにする。回轉乾燥器は穀類、砂糖、硫安等の粒状物、又は粉状物その他粘土沈澱物等の泥状物を乾燥するのに簡單便利で廣く用ゐられてゐる。

### 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ふものであつて、牛乳、醬油、酵母泥その他液状の原料を蒸發乾燥して粉末



第25圖 噴霧乾燥器 (大行社)

- |          |          |
|----------|----------|
| 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. 掻集機   | J. 袋濾器   |
| E. 加熱器   | K. 熱風管   |
| F. 空氣濾過器 | L. 排氣管   |

製品を得るのに廣く使用されてゐる。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、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、液體空氣等のやうに數種の成分が溶け合つてゐる混合液から各成分を分離するために各成分の蒸氣分壓が著しく異るときに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。

例へばベンゾール(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來る。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。このや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やうな特殊組成の混合物を共沸混合物といふ。



共沸混合物は普通の蒸溜に依つては完全に分離することが出来ないから特別の方法を考へねばならない。例へば前記の96%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) 等を用ゐ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) を少量加へて蒸溜し、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依つて脱水を行ふのである。

### 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、先づ大ざつばに數種の溜分 (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氣で加熱し、沸騰して出て来る蒸氣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、液の沸點の變化に應じて溜出物を適當に區分して取ればよい。

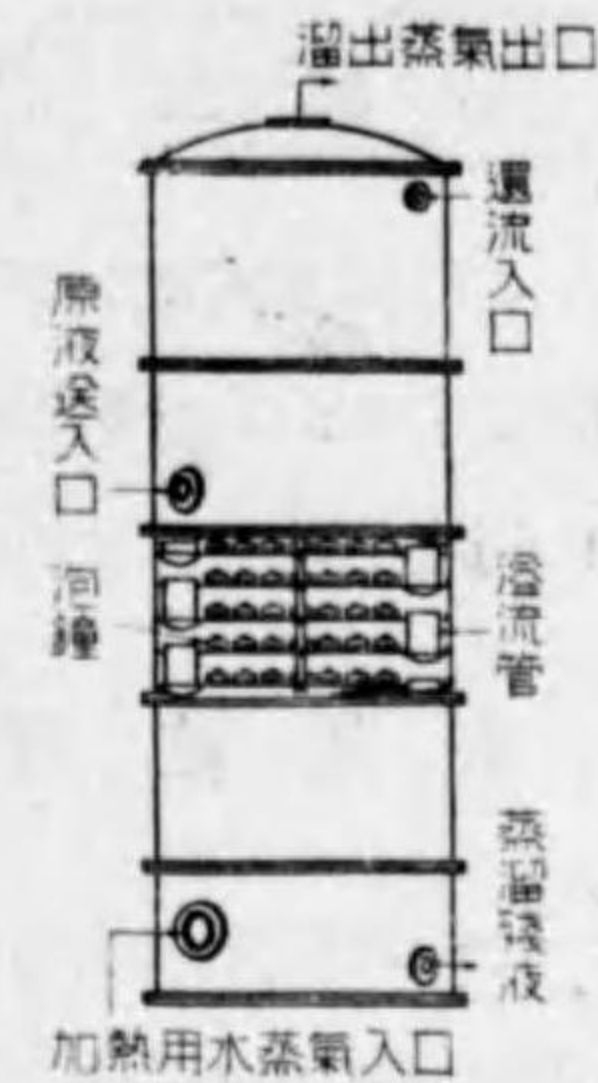
**連続蒸溜** に依つて大規模の單蒸溜を行ふには、蒸溜罐を數個並べ、原液を連続的に第1罐に送つて低沸點部を溜出させ、殘液を連続的に第2罐に送り、順次このやうにして最後から高沸點部を溜出させる。

### 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ゐ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) とを備へ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潜つて吹き出すやうにしてある。精溜塔の各段は夫々1個の蒸溜器の働きを持つてゐて、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ふも



第26圖 精溜塔

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ひ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。斯く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。即ち高い塔を用ゐて充分なる段數を設けておけば2成分の精密な分離が出来るわけである。

精溜塔の普通の取扱方は加熱した原液を塔の適當な高さの或る段に連続的に送入し、塔の下部を直接又は間接の水蒸氣で加熱し、塔頂から低沸點部の蒸氣を凝縮器に導き、塔底 (及び時として適當な高さの或る段) から高沸點部の液を連続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ゐることもある。

尙精溜塔にはプレート塔の代りに**充填塔** (Packed column) を用ゐることもある。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

これは眞空ポンプを用ゐて減壓の下に蒸溜を行ふものであつて、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はれる。

### 6. 蒸氣蒸溜

これは原液に水蒸氣を吹込みながら蒸溜を行ふものであつて、高沸點成分を蒸溜する場合に眞空蒸溜が不便の時、又は香油の蒸溜、石油から少量のガソリン分を追ひ出す場合等の如く揮發成分が少い時などに行はれる。

**眞空蒸氣蒸溜** グリセリン(沸點 $290^{\circ}\text{C}$ )のやうに沸點が高く分解を起し易いものを蒸溜する場合には過熱水蒸氣を吹込みながら眞空蒸溜を行ふのが有利である。

### 7. 昇華法

ヨード、ナフタリン、樟腦、硫黃等の物質を熱すると、比較的低温度で多量の蒸氣を發生し、その蒸氣は冷却に依つて直ちに固體となり、液相を現出することが稀である。このやうな物質の蒸溜が即ち昇華である。昇華を行ふには凝縮器が閉塞することを避けねばならない。依つて普通には空氣を多量に送入して蒸氣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ゐる。殊に都會や工場地帯は空氣が汚れてゐるからその雨水は硫酸、亞硫酸等を比較的多く含んでゐる。

(2) **地表水** 河水、湖水等の地表水は地質に依つて含有物を異にするものであるが、我國內地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、支那、滿洲國、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依るが概して硬度の高いものである。多量の礦物質を含む地下水を**礦泉**と稱し、礦泉の温度の高いものを**温泉**と稱する。礦泉、温水等にはラドン等をも含んでゐる。

#### 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依り蒸溜水となして用ゐるのが普通である。尙多重效用罐を使用し加熱用水蒸氣を節約して大量の蒸溜水を得ることも出来る。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。



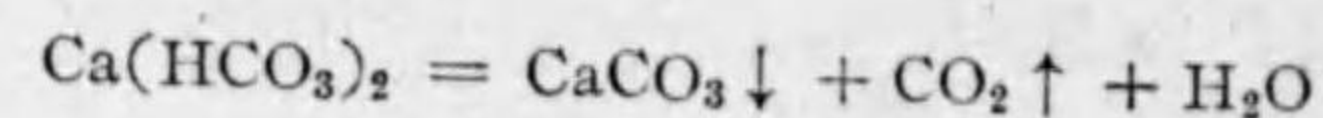
(2) 電解透析法 布などで製した2枚の隔膜の中間に原水を流し、隔膜の両側に電極をおいて電流を通ずると、原水中のイオン及び帯電してゐるコロイド粒子は電極の方に引寄せられて除かれる。この方法に依れば蒸溜法よりも経済的に、而も殆ど蒸溜水に近い水が得られ、特殊工業用の純水を製するのに都合がよい。

## 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く含んでゐる水を硬水と稱し、然らざるものを軟水といふ。またこれらの鹽類含有量を數字で表はしたものを硬度といふ。硬度を表は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 <sup>1)</sup>1.4 を乗じて CaO の量に換算する。我國では多く獨逸式を用ゐる。<sup>2)</sup>而して大體硬度 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時に消失する硬度であつて、重炭酸鹽の存在に歸因する硬度である。重炭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、硫酸鹽等の存在に歸因する硬度である。全硬度から永久硬度を差引けば一時硬度が求められる。

1)  $\text{MgO} : \text{CaO} = 40 : 56 = 1 : 1.4$

2) 佛國式:  $\text{CaCO}_3$  mg/100cc, 米國式:  $\text{CaCO}_3$  mg/l, 英國式:  $\text{CaCO}_3$  グレン/ガロン  
1°(日, 獨)=1.79°(佛)=17.9°(米)=1.25°(英)

### 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へるが、普通には便宜上石鹼法を用ゐてゐる。

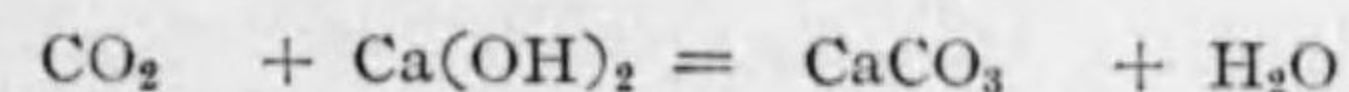
石鹼法は  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  が石鹼液に作用して不溶性金屬石鹼を生じ、石鹼液を消費する性質を應用するものであつて、パルミチン酸カリの標準液を造りこれを標準石灰水等で標定して原水の滴定に使用するのである。

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ゐてもよい。例へばアルコール 120cc と蒸溜水 90cc とを混合し、これに化粧石鹼 1g を加へて溶かす。別に鹽化バリウム<sup>1)</sup>の結晶 ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) を 0.523g とり、蒸溜水で溶かして 11 とすれば硬度 12° の標準水が得られる。この標準水 100cc 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ふ。この滴定數を a cc とし、次に試料水 100 cc に就て行つた滴定數を 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はれるのは次の3種である。

(1) 石灰及びソーダ法 先づ硬水中の全マグネシウム及び炭酸鹽 ( $\text{CO}_2$ ) と作用するに足る量の石灰乳を添加する。<sup>1)</sup>



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へる。



この方法は原水を分析して豫め藥品の使用量を定めておく必要があるが、藥劑が安價で、而も硬度 3° 位の軟水が得られて甚だ有利であるから廣く

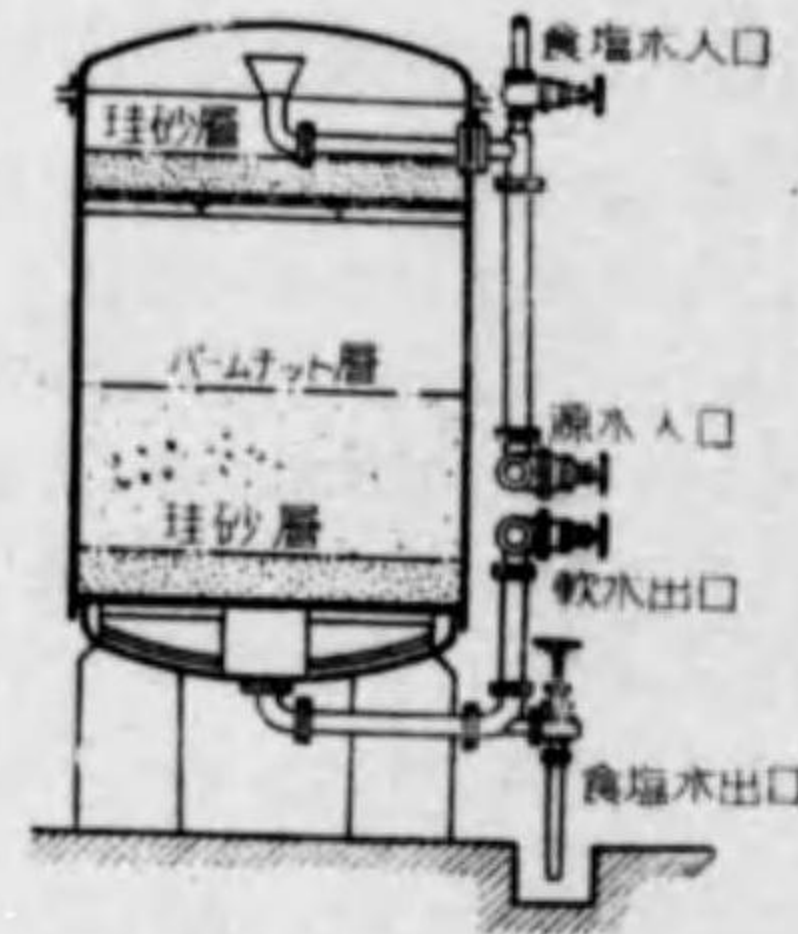
1)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  は  $\text{MgCO}_3$  よりも遙かに溶解度が小であるから、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を添加すると  $\text{Mg}^{++}$  は全部  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  となつて沈澱除去される。



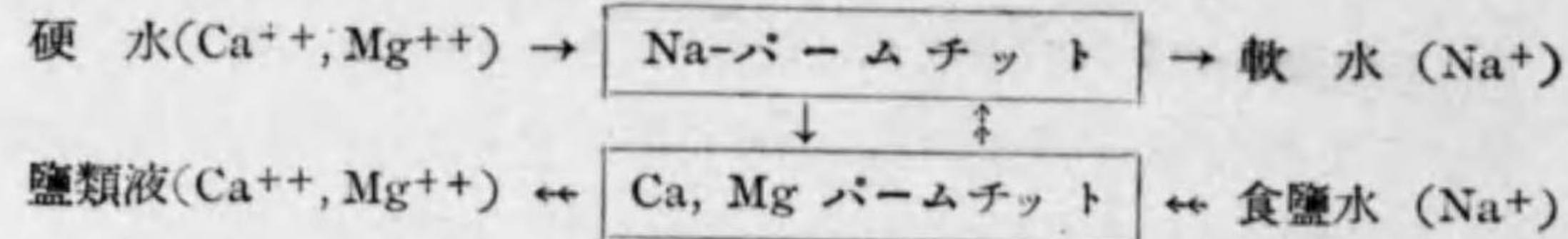
一般に行はれてゐる。<sup>1)</sup>

(2) 燐酸ソーダ法 これは硬水に燐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燐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。薬品の使用量は硬度 $1^\circ$ に付、水 $1\text{m}^3$ に対して $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  15gの程度であつて、少々過剰を用ゐても汽罐用水等には無害である。

(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(Permutite)<sup>2)</sup>(何れもNaとAlを含む珪酸鹽)で硬水を濾過すると、硬水中の $\text{Ca}^{++}$ 及び $\text{Mg}^{++}$ 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%位の食鹽水を通ずると元の通り再生する。



第27圖 パームチット濾過槽



**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。これを用ゐ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。

- 1)  $\text{MgCO}_3$  が少々溶存してゐても差支無い場合には石灰を用ゐず単に炭酸ソーダのみを少々過剰に加へて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。
- 2) 例へば白陶土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12)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はアルミン酸鹽即ち $>\text{Al}-\text{ONa}$ の形で存在する。

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ゐる。(例へば $\text{NaCl}$  5%+ $\text{KMnO}_4$  1%の液を用ゐる)。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ゐて造つた濾水劑である。<sup>1)</sup>

#### 4. 水の鐵分

地下水などを空気に曝しておくとき褐色の沈澱を生ずることがある。これは鐵分である。水に溶けてゐる鐵は多くは第一鐵イオン $\text{Fe}^{++}$ 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 $\text{Fe}^{+++}$ 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) 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) 燐酸ソーダ法 燐酸鹽となして鐵を除く。軟化も同時に行はれる。
- (3) マンガンパームチット法 これに依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 $10^\circ$ 内外がよい。餘り硬度が高いと下痢を起すことが
- 1) 最近獨逸では合成樹脂の濾水劑が造られた。これは水の軟化と同時に $\text{H}^+$ 又は $\text{OH}^-$ 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。



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、有機物等を含んでゐる水は汚物を混入してゐる疑ひ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如きものがある。

(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。尙粘土等の濁りを除去するには硫酸アルミニウムを微量加へるとよい。

(2) 煮沸法 これは最も安全な殺菌法である。

(3) 鹽素法 これは安全確實で而も簡單であるから廣く行はれてゐる。水1m<sup>3</sup>に對して0.1~0.3gの鹽素または1~2gの晒粉を加へる。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ゐる證據であつて、殺菌は完全である。尙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<sub>2</sub>Cl)を使用すれば殺菌と同時に臭氣を除去することが出来る。

(4) 其他の法 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此等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。硬水は之を軟化して用ゐる必要がある。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檢查する必要がある。

### 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ふためには、降雨狀、薄膜狀又は噴水となして風に當て、自然蒸發に依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依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、寫真フィルムの製造、洗濯、漂白、染色等の諸工業である。此等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らる。

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ゐる。その理由はカルシウム、マグネシウム等が微生物の榮養となるからである。軟水ならば石膏等を適量に加へて加工すればよい。

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はれる。不良水は必要に応じて軟化、除鐵等を行ふべきである。

## 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效な方法は**活性泥渣法** (Activated sludge process) であつて次の如く行ふ。先づ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ふと、泥渣中の好氣菌等の作用に依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。<sup>1)</sup> 活性泥渣法に依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出来て全く無害となり、河川等に放流してもこれを汚染することが無い。

### 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ゐる。

**廢水處理法** 有害成分、腐敗性有機物等を含んでゐ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、または浮遊法に依つて清澄を行ひ、或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、晒粉其他適當な藥劑を用ひて有害成分を中和、沈澱、殺菌する。

(3) **活性泥渣法** これに依れば有機コロイド質、浮遊物、細菌等を除去することが出来る。

(4) **貴重成分の回収** 適當な方法を講じて廢水中の貴重成分を回収して利用することは最も大切なことである。例へ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。

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。



## 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ゐ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ゐられるものである。而して硫酸を多量に使用する工場、例へば肥料工場、染料工場、火薬工場等では自家の工場で硫酸を製造してゐる。

一國の化學工業の盛衰は硫酸の消費量に依つて知り得るとまでいはれてゐる。我國は近年獨逸に次で世界第2の硫酸製造國となつたのは甚だ心強い次第である。

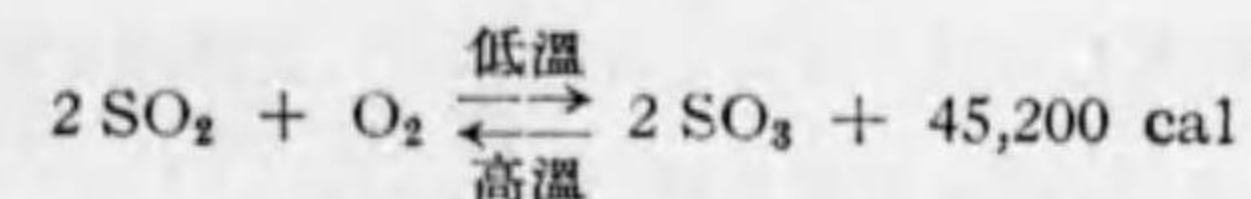
#### 2. 硫酸製造の原理

硫酸を製造するには次の順序に依る。

(1) 亞硫酸ガスの製造 黄鐵鑛、黄銅鑛、硫化亞鉛鑛等の硫化鑛、若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  $\text{SO}_2$  の酸化率が高く、高温の場合は  $\text{SO}_3$  の分解率が高くて  $\text{SO}_2$  の酸化率は低くなる。依つて亞硫酸ガスの酸化はなるべく低温で行ふべきであるが、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はない。そこで低温に於て而も反應速度を速くする目的を以て觸媒<sup>1)</sup>を使用する。而してこれに使用する觸媒の形態に依つて硫酸の製造法が次の2種に分れる。

(a) 鉛室法 觸媒として過酸化窒素のガスを用ゐ、鉛室内で反應を行ふ。

(b) 接觸法 觸媒として白金石綿、五酸化ヴァナヂウム等の固體を用ゐ、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 これに依つて硫酸が生成する。



この反應もまた發熱反應であるが、低温で極めて迅速に行はれる。而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はしめ、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水と化合させる。

### 第2節 硫酸の原料

#### 1. 黄鐵鑛 (Iron pyrites, $\text{FeS}_2$ )

これは最も廣く多量に用ゐられる原料である。黄鐵鑛は硫黃の含有量が

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すると考へられる。



35%以上あれば他の燃料無しで燃やすことが出来る。黄鐵鑛を燃やすには塊鑛の場合は塊鑛爐を用ゐて恰も石炭を焚くやうにして燃やし、粉鑛の場合には粉鑛爐を用ゐて機械的に燃やす。

粉鑛爐は近年盛に用ゐられるものであつて、直立圓筒の内部に數段の棚板と回轉鋤とを備へ、粉鑛を最上段に送入して圓筒の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。

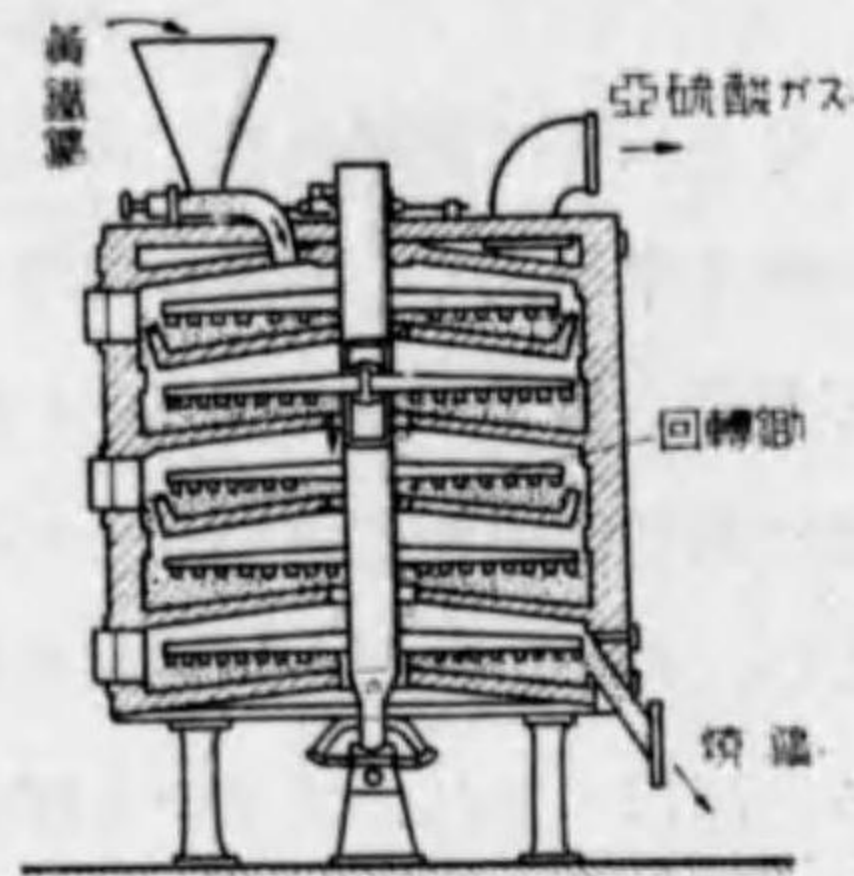
黄鐵鑛の焼きかすを燒鑛 (Pyrites cinder) と稱し、酸化鐵を主成分としてゐるから製鐵の原料となし、又セメントの補助原料などにする。

## 2. 硫 黃

硫黃は高價であるが、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。依つて接觸式硫酸製造の如き不純物の存在を嫌ふ場合には硫黃を使ふ方がガスの精製が簡単にすむのでこれを使ふ工場もある。硫黃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はず其儘でも接觸硫酸の製造に用ゐられる。

## 3. 黄銅鑛 (Copper pyrite, $\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Fe}_2\text{S}_3$ )

黄銅鑛は多く銅の製鍊所で取扱ひ、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ゐた鑛煙 ( $\text{SO}_2$  の薄いガス) も近年は硫酸製造に利用することが出来るやうになつたので、厄介な煙害から救はれることになつた。



第28圖 粉鑛爐

## 4. 硫化亞鉛鑛

閃亞鉛鑛 (Zinc blende,  $\text{ZnS}$ ) は自身では燃焼が繼續しないから、普通はマッフル爐を用ゐて鑛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ゐる。

## 第3節 鉛室式硫酸製造法

### 1. 鉛室法の要領

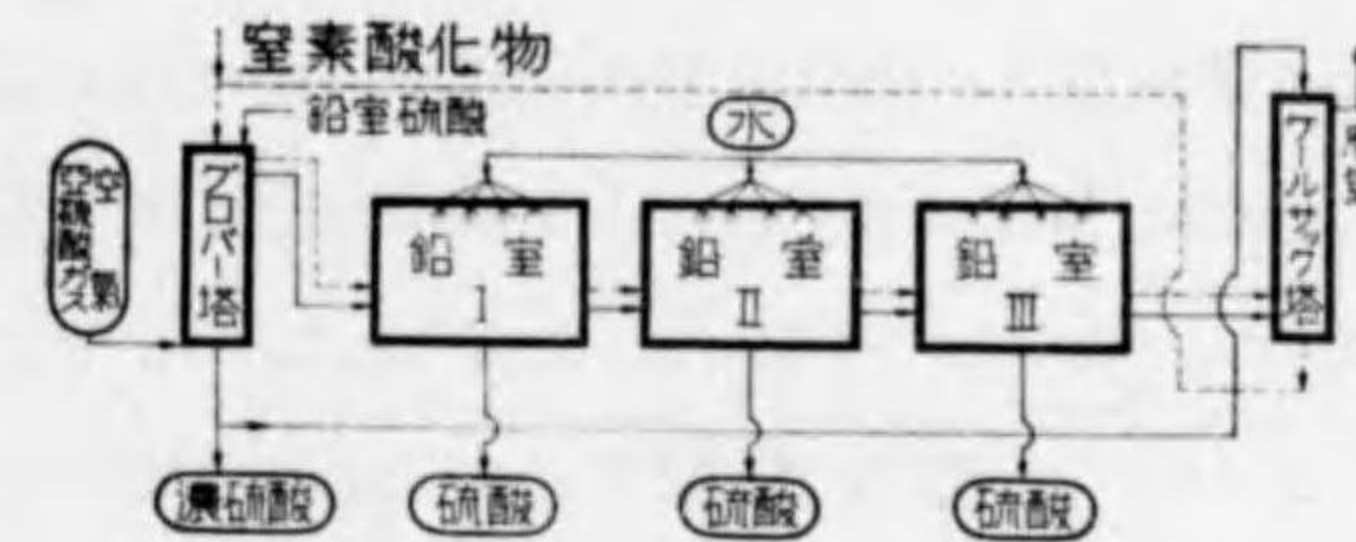
(1) 亞硫酸ガスと空氣の混合ガスをグローバー塔に通じて過酸化窒素を混じ、

(2) この混合ガスを巨大な鉛室内に導き、鉛室

の天井から霧状の水を導入すると硫酸が生成して鉛室の底に溜る。

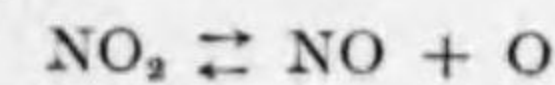
(3) 鉛室の後方から逃れ出るガスは酸化窒素と過酸化窒素を含んでゐる。之をゲールサック塔に導き、濃硫酸を注下して窒素の酸化物を吸収させ、

(4) この含硝硫酸をグローバー塔に導き、鉛室硫酸を加へて薄め、同時に爐から來る熱ガス (亞硫酸ガスと空氣) に接觸させて窒素の酸化物を放出



第29圖 鉛室式硫酸製造法

1) 過酸化窒素 ( $\text{NO}_2$ ) 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へてこれを酸化し、自身は一旦無色の酸化窒素 ( $\text{NO}$ ) 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出来る。





させ、このガスを再び鉛室内に戻す。

(5) グロバー塔を下つた濃硫酸の1部はゲールサック塔に送る。斯くして窒素酸化物は繰返し循環するのであるが、途中で少量の損失があるから硝酸を加へてこれを補ふのである。

## 2. グロバー塔 (Glover tower)

グロバー塔は1邊が約3mの角型の塔で高さ約10mある。櫓のやうに組んだ枠の中に鉛板を取付けて角型の高い塔を造り、内壁に耐酸石の内張を施し、塔内に耐酸石又は耐酸煉瓦を積み上げて塔を充填する。頂上には酸分配装置があつて、ゲールサック塔から来る含硝硫酸(窒素の酸化物を含む濃硫酸)に鉛室硫酸の1部を混ぜて薄めたものを塔内に流下させ、塔の底部から爐ガスを送ると充填物の表面で液とガスが廣い面積でよく接觸する。

**グロバー塔の機能** グロバー塔は次の如き機能を有する。

(1) **含硝硫酸の脱硝** 酸を薄めて熱氣に出逢はせるから酸に溶けてゐた窒素酸化物が遊離してガスとなる。窒素酸化物は稀硫酸に溶け難い。

(2) **爐ガスの冷却** 爐から来る亜硫酸ガスと空氣の混合物は400°C位であるが塔で冷却されて60°C位になる。高温では鉛室内の反應が不良。

(3) **硫酸の生成** 塔で多量の硫酸が生成する。鉛室系全體で出来る硫酸總量の約20%は此塔で出来、同容積に付鉛室の10倍の硫酸が生成する。

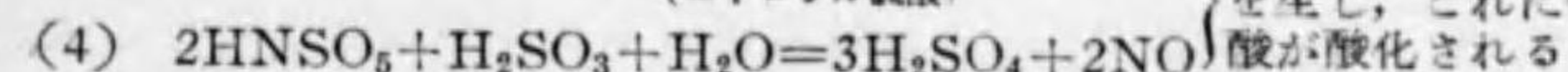
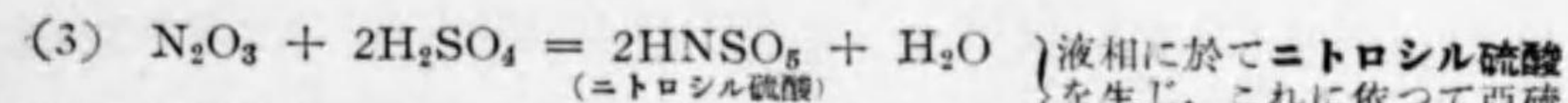
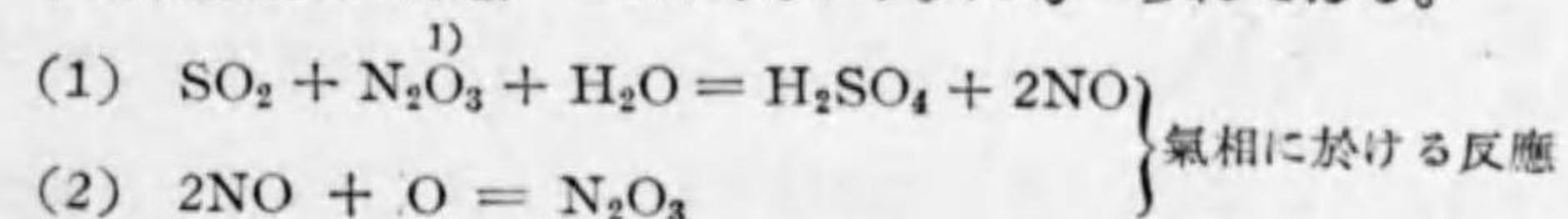
(4) **鉛室硫酸の濃縮** 硫酸の生成と熱ガスの作用に依り、塔頂で加へた鉛室硫酸が濃縮されて濃硫酸となつて塔から出る。鉛室硫酸は約50°Bé(63%)であるが、グロバー塔酸は約60°Bé(78%)である。この塔酸の1部分をゲールサック塔に送り、残部は製品として取出す。

## 3. 鉛室

鉛室は鉛板を枠に吊して造つた大きな空室で、圓筒形のもあるが多くは長方形の箱型である。大きさの1例は幅約8m、長さ約30m、高さ約10mで、これを3~5室連絡して1基となし、木造の建物の中に納める。床は充分高く上げておいて鉛室内に溜つた硫酸の流出に便利にして置く。

第1室は白煙で充滿してゐる。これは硫酸の煙霧である。第2,第3……と順に黄赤色~赤褐色を帯びて来る。これはガス中のSO<sub>2</sub>が減じて、NO<sub>2</sub>が遊離して来るためである。

**硫酸生成の反應** これは次のやうに考へられてゐる。



## 4. ゲールサック塔 (Gay-Lussac tower)

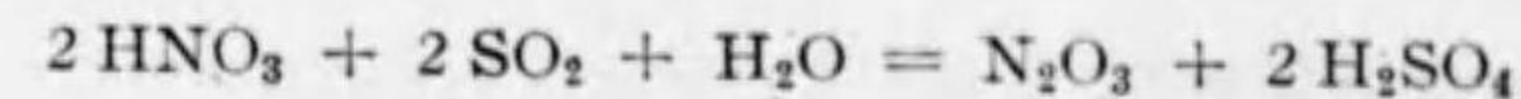
ゲールサック塔の目的は窒素酸化物の回収に在る。この塔は1邊約4mの角型の塔で、高さ約15mある。グロバー塔と同様の構造を持ち、充填物を填めて液とガスとの接觸を良くする。グロバー塔から来る濃硫酸を塔頂から注下し、最後の鉛室から出る窒素酸化物を含むガスを塔の底部から送ると、窒素酸化物(N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はNO+NO<sub>2</sub>の混合ガス)はニトロシル硫酸(HNSO<sub>5</sub>)となつて濃硫酸に吸収溶解され、所謂含硝硫酸となつて塔の下部から出る。ゲールサック塔は2基備へて窒素酸化物の回収を良くする場

1) 無水亜硝酸 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は4°C以上の温度ではNO+NO<sub>2</sub>に解離してゐるから此の混合ガスと考へてもよい。



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っ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亜酸化窒素 ( $N_2O$ ) となることがあり、此物は回収されずにその儘逃げる。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。このやうにして窒素の酸化物が失はれるから、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。



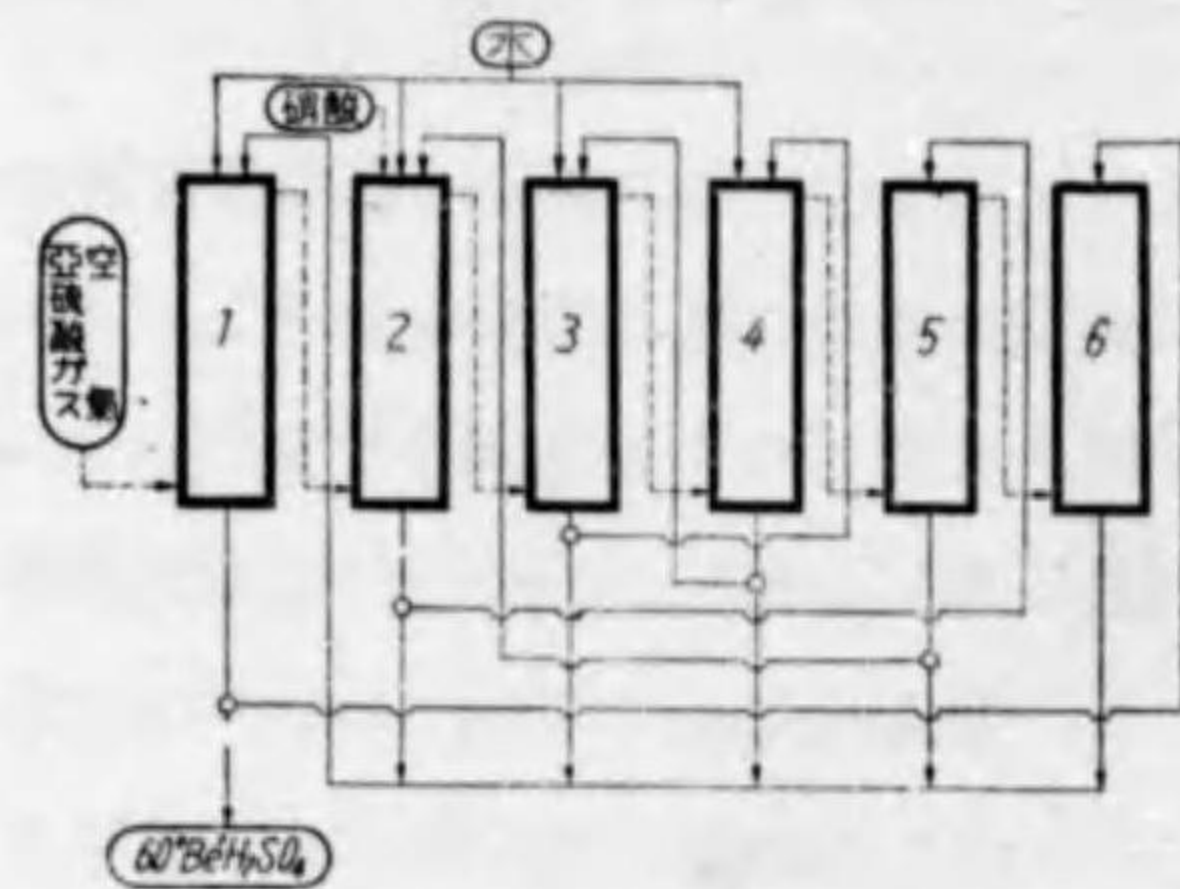
## 5. 硫酸の糞詰

鉛室硫酸は通常  $50^\circ\text{Bé}$  (63%) 位の濃度であつて、多くは其儘肥料製造等に用ひ、また必要に応じて之を煮詰めて  $66^\circ\text{Bé}$  (96%) 位の強硫酸を造る。煮詰めを行ふには通常珪素鐵の鍋を離段狀の爐に並べてカスケード式<sup>1)</sup>に依つて蒸發するのである。但し強硫酸の製造は接觸法に依るのが有利である。

## 6. 塔式硫酸製造法

(Tower system)

これはグローバー塔が含硝硫酸の脱硝と同時に、多量の硫酸を生成する事實を應用したものであつて、厩大なる鉛室を廢し、數個のグローバー塔とゲールサ



第30圖 塔式硫酸製造法 (オブ式)

1) 第2章化學機械、蒸發の項 (26頁) 参照

ク塔を用ひて、塔のみで硫酸を製造する方法である。

**オブ式** (Opf system) では塔6本を連絡して1組となし、其内始めの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)

**納式** (納五平氏) では塔の壁材を節約するために、塔と塔をくつつけて一體となして用ひる。即ち1個の大きな塔を隔壁に依つて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。

**ペターゼン式** (Petersen system) では銅の製鍊所などから出る稀薄な亜硫酸ガス即ち鑛煙を處理する目的で、塔式で作業を行ひ、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。<sup>1)</sup>

**塔式と鉛室式の比較** 塔式の長所は大體次のやうである。

- (1) 鉛室式に比して敷地と容積が甚だ少なくてすむ。
- (2) 亜硫酸ガスの濃度が相當に變化しても支障を來たさない。
- (3) 少量の亜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やうである。

- (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ふから、純硫酸を得るために特に鉛室式を採用する必要はない。

1) 循環硝酸量を増せば亜硫酸の酸化速度は一層迅速となる。普通の鉛室法に於ても循環硝酸量を特に多くして一時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) と稱してゐる。但しこの方法は鉛室の壽命を短くする。



## 第4節 接觸式硫酸製造法

## 1. 總 說

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) の頃から知られてゐたが、工業的研究は獨逸のウィンクラー教授 (Winkler, 1878) に始まり、その後獨逸の馬獅子會社 (Badische Anilin und Sodafabrik; 現在のイーゲー會社, I. G. の前身) に於て、クニーツ氏 (Knietsch, 1890) の指導の下に工業的に實施して成功を納めたものである。

接觸法に依れば染料、火薬等の製造に必要な發煙硫酸の製造が出来、又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、而も歴大な鉛室を必要とせず、作業が綺麗に出来るのである。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ゐたが、最近ヴァナヂウム觸媒が使用されるやうになつてから急に接觸法が發展して來て、將來鉛室法を壓倒せんとする氣勢をさへ示して來たのである。

## 2. 接觸法の要領

- (1) 亜硫酸ガスと空氣との混合ガスを十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體の觸媒に接觸させ、
- (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

黄鐵鑛を燃焼させて得られる原料ガス中には鑛塵、砒素、セレン、硫黄、硫酸霧、その他の不純物を含み、此等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十分に精製して取去らねばならぬ。

ガスの精製を行ふには、(1) 先づ除塵室またはサイクロンで粗粒を去り、(2) 次でコットレルの電気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<sup>1)</sup>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<sup>2)</sup>を捕集し、(5) 最後に充填塔で濃硫酸を注いでガスを乾燥<sup>3)</sup>させる。(次頁第31圖参照)

## 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) 結局亜硫酸ガスの酸化率に關係して來る。

(1) 平衡状態 普通の爐ガスに就て平衡に達した時の  $\text{SO}_2$  の酸化率 (即ち100量の  $\text{SO}_2$  の中で酸化された量) を調べて見ると次の如くである。

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。而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。

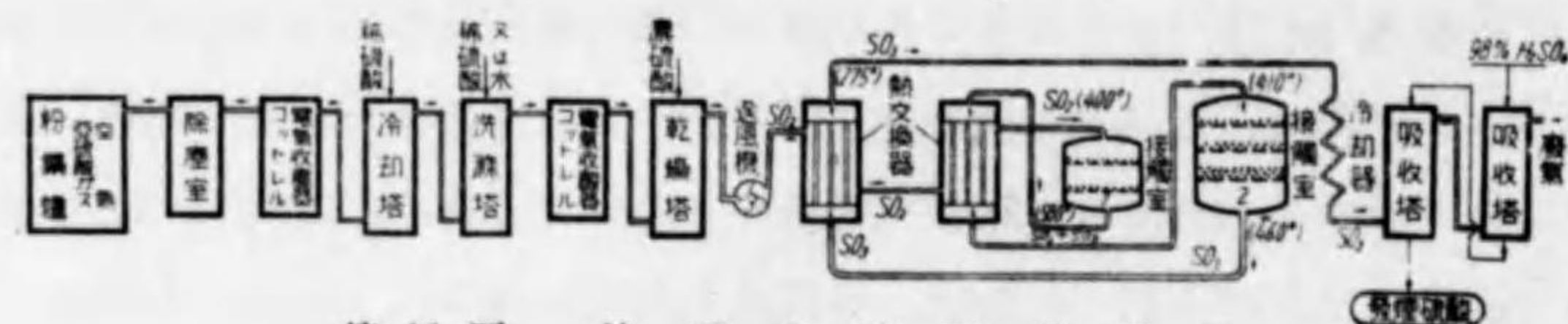
(2) 酸化速度 然るに400°C以下では平衡状態は良くても酸化速度が遅くて平衡に達するまでに時間がかかるから、一定速度でガスを通す場合に矢張り酸化率が低くなる。

- 1) 温度が高いと  $\text{As}_2\text{O}_3$  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  $\text{SO}_3$  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、接觸装置の機能と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) ガスが濕つてゐると後の装置の鐵器を腐蝕する。



(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依つて酸化速度を速めながら、出来るだけ低温度で反應を起させるにある。然しながら現在のところ如何に觸媒が優秀であつても  $400^{\circ}\text{C}$  以下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  $400^{\circ}\text{C}$  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。而して實際の作業に於て多くは反應温度が  $400\sim 450^{\circ}\text{C}$  であつて、酸化率は  $95\sim 99\%$  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。而して温度の調節を行ふには熱交換器を使用し、反應を終つた熱ガスで未反應のガスを豫熱して適温を保たしめるのである。熱交換器は多管式汽罐のやうに多數の鐵管を並べて造り、熱ガスを管内に通じ、冷ガスを管外に通じて熱交換を行はしめる。



第31圖 接觸式硫酸製造法

## 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棉を浸し、灼熱して白金を沈着させた白金石棉が廣く用ゐられてゐる。(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<sup>1)</sup> これは近年盛に使用されて來たものであつて、白金

1) 五酸化ヴァナヂウム  $\text{V}_2\text{O}_5$ 。或は更にヴァナヂン酸カリ  $\text{K}_3\text{VO}_4$  が一層有效な觸媒として働く。

よりも安價で、而も觸媒機能は白金に殆ど匹敵し、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、<sup>1)</sup> ベントナイト、<sup>2)</sup> ジリカゲル等を混合して錠劑型に成形し之を燒成して得た擔體に、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、外國製のヴァナヂウム觸媒に優るとも劣らないものである。

(3) 酸化鐵 黄鐵礦を燒いた燒鐵は酸化鐵を主成分としてゐて、此物は觸媒の機能を有してゐる。マンハイム法 (Mannheim process) といふ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ゐるから高温で反應を行はしめる必要があり、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ゐるから、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。

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ふ必要がない。また酸化鐵觸媒は安價であるから何回でも取替へることが出来る。尙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が無い。つまり酸化鐵觸媒はガスの精製をも兼ねて行ふことになり、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) 其他の觸媒 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ゐるが一般には用ゐられてゐない。

1) 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。

2) 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、石棉、輕石、珪藻土等種々ある。



## 6. 無水硫酸の吸収

接觸室から出るガス中の無水硫酸  $\text{SO}_3$  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づ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中に存在してゐ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。依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、必要に應じてこれを稀硫酸又は水に加へ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  $50^\circ\text{C}$  前後に冷却した後に吸収器に送る。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

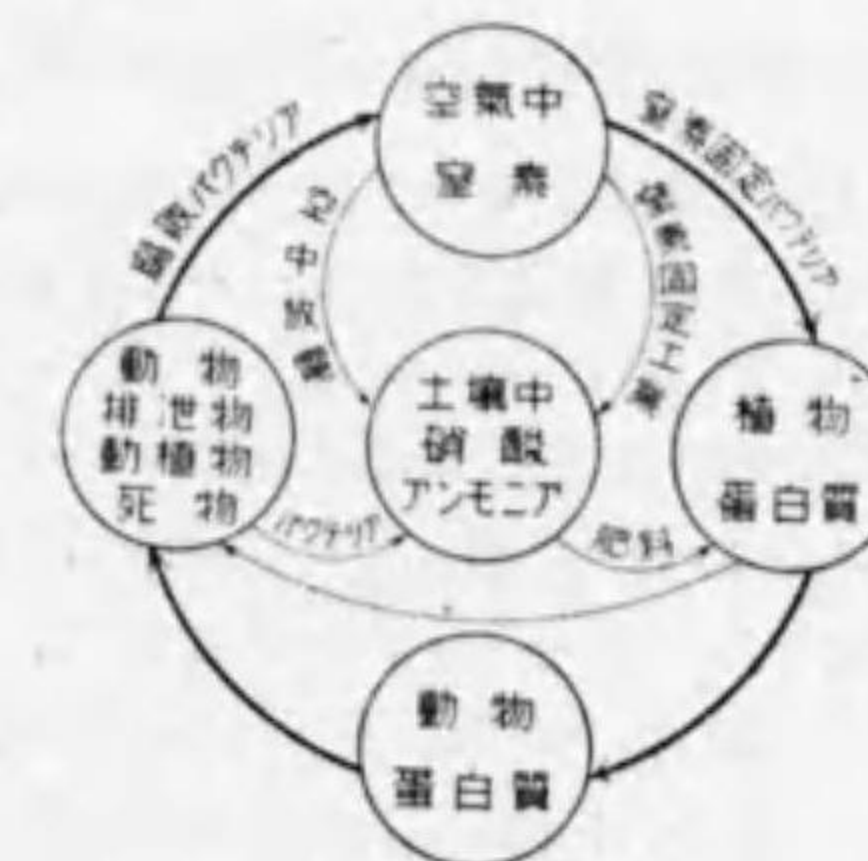
## 第1節 總論

## 1. 窒素と其化合物

窒素は他物と化合する力が弱く、その儘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。即ち動植物體の蛋白質、硫安等の窒素肥料、綿藥等の火藥、その他多くの染料、醫藥等は皆有用な窒素化合物である。遊離の窒素を化合物に變へることを窒素固定と稱し、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

自然界に於ては空氣中の窒素は豆類の根瘤バクテリアその他の細菌類に依つて固定されて植物蛋白質となり、又空中放電に依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。植物蛋白質の或物は動物に攝取されて動物蛋白質となる。而して此等の蛋白質は終には分解されてアンモニア、硝酸等となり、又或物は遊離窒素となつて再び空氣中に戻される。この現象を窒素の循環といふ。



第32圖 窒素の循環



### 3. 窒素工業の重要性

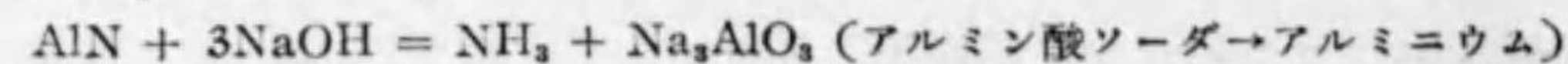
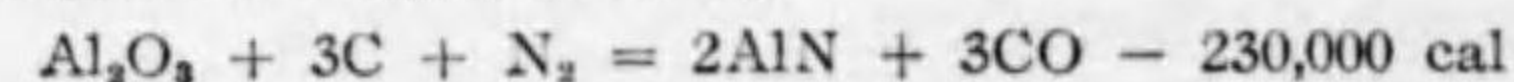
窒素工業は窒素肥料、硝酸、その他の窒素化合物の製造上極めて重要な工業であるが、就中窒素固定工業は無限に存する空気中の窒素を原料としてアンモニア、硫安、硝酸等を製造するのであつて、平時には肥料として<sup>1)</sup>食料問題に関係し、戦時には火薬原料として国防問題に関係し頗る重要な工業である。依つて我國では約 20 年前に政府で臨時窒素研究所を設置して鋭意窒素固定の研究を行ひ多くの収穫を得た。就中合成アンモニア法に就ては獨特な方法を發明し、現在昭和肥料會社に於て堂々と實施してゐる。近年我國に於ける硫安の製造は極めて盛となり、その生産高は世界第1位を占めるに至つた。

### 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ゐるのは殆ど大部分合成アンモニア法に依るものであつて、それに次で石灰窒素法が一部分行はれてゐるに過ぎない。

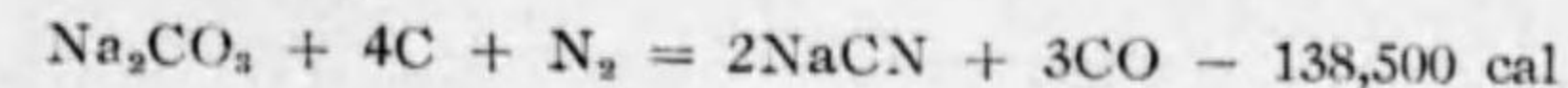
窒素固定法の主なものを列挙して見ると次の如くである。

- (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と窒化アルミニウムを生ずる。此物に苛性ソーダを作用させるとアンモニアを生じ、又硫酸を作用させると硫安を生ずる。



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

(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と青化ソーダが生成する。



## 第2節 アンモニア及び硫安

### 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、尙石炭乾溜に依る副生物アンモニア等も従來の如く行はれてゐる。

アンモニアの工業的製造法を列挙して見ると次の如きものがある。

- (1) 合成アンモニア法 現在最も盛大に行はれ、主として硫安を造る。
- (2) 石灰窒素法 石灰窒素に水蒸氣を作用させてアンモニアを得る。
- (3) 石炭乾溜副生アンモニア 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時の副生物(撫順で行ふ)。
- (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となし、之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安肥料に用ゐられるものが最も多量であるが、また磷酸アンモニウム(磷安)、鹽化アンモニウム等のアンモニウム鹽となして肥料其他に用ゐ、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、肥料等として用ゐ、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ゝで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藥品として廣く用ゐられる。

尙アンモニアを液化して得られる液體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學反應を起すので工業上の應用が研究されつゝある。<sup>1)</sup>

### 3. 合成アンモニア

アンモニアの合成法は獨逸のハーバー (Fritz Haber, 1869—1934) に依つて發明研究され、ボッシュ (Bosch) に依つて工業化された (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、次の式に依つて示される。



(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、變化率が大となるものである。

上式に於て平衡に達した場合の  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  の各分壓を夫々  $p_{\text{N}_2}$ ,  $p_{\text{H}_2}$ ,  $p_{\text{NH}_3}$  とし、平衡定数を  $K$  とすれば、質量作用の法則に依り次の關係がある。

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

今便宜上  $\text{N}_2$  と  $\text{H}_2$  の分壓の和を  $pc$  とすれば次の如く考へてもよい。

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

然るに平衡に達した場合に、生成してゐる  $\text{NH}_3$  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  $\text{N}_2$  及び  $\text{H}_2$  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。

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

1) 例へば液體アンモニアに食鹽を溶かして炭酸ガスを作用させるとカーバミン酸ソーダ  $\text{NH}_2\text{COONa}$  を生ずる。此物は過熱水蒸氣の作用に依つてアンモニアを放出して重炭酸ソーダに變化する。(ソーダ工業への應用)

然るに  $p_{\text{NH}_3}/P$  は變化率又はアンモニアの收率と考へることが出来るから、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やうになつてゐる。實際には最低100氣壓、最高1,000氣壓を用ゐてゐる。

(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

觸媒を用ゐてもなほ反應速度が遅くて間に合はないから相當の高温を必要とする。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、アルカリ等を加へ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ゐる。

空氣から窒素を分離するには次の2種の方法が行はれてゐる。

(1) **空氣の液化蒸留に依る法** 空氣を強く壓縮し、同時に  $-140^\circ\text{C}$  以下の低溫度に強冷すると空氣は液化する。この低溫を得るためには氣體の膨脹に依る吸熱作用を應用する。液體空氣を蒸溜(精溜)すれば沸點の低い窒素(沸點 $-196^\circ\text{C}$ )が溜出し、沸點の高い酸素(沸點 $-183^\circ\text{C}$ )が残留するからこれに依つて窒素を分けて取ることが出来る。

(2) **發生爐ガスの利用** 發生爐ガスは約60%の窒素を含んでゐるからこれを利用する。但し後記の方法に依り、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用ゐる。(62頁)

**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挙げると

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



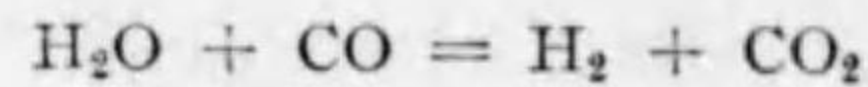
1)  
次の如くである。

(1) 水の電解に依る法 普通は苛性ソーダの 20% 溶液を用いて水の電解を行ふ。すると陽極に酸素が出て陰極に水素が得られる。電解法に依れば純粹の水素が得られて精製の経費が要らない代りに電力費が多くかかり、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) 水性ガスに依る法 これは最も廣く行はれてゐる。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性と一酸化炭素とより成つてゐる。



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之を壓力水、アルカリ等で洗ひ去り、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茲に純良な水素が得られる。近年は高價なコークスを用ゐ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はれてゐる。

尙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。

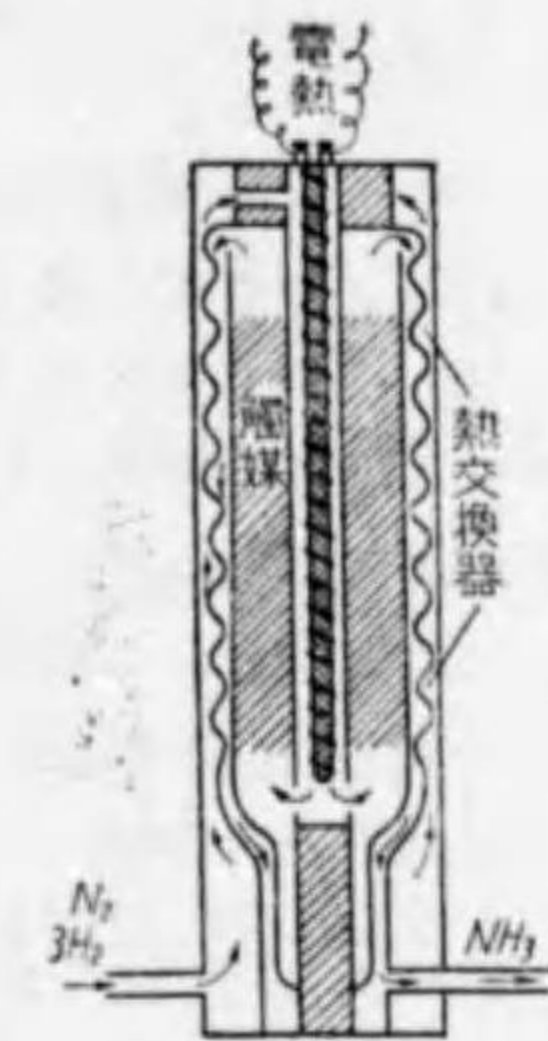
(3) コークス爐ガスから水素の分離 石炭の乾溜に依つて得られるガス中には 40~50% の水素が含まれてゐる。このコークス爐ガスを壓縮、冷

1) 原料ガスが純粹でないとなつて觸媒の機能を害し、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。

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) 其他の法 食鹽水の電解に依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出来る。

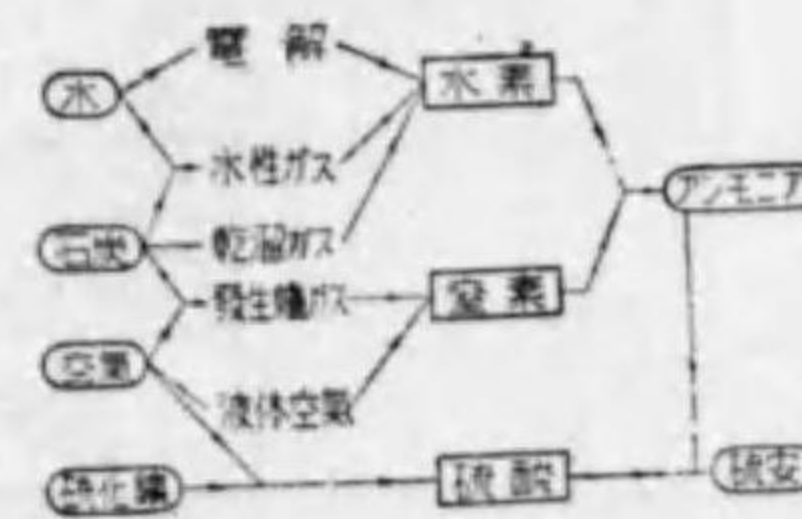
アンモニア合成爐 これは觸媒を充填しておくものであるが、ガスの高壓に耐へる必要があるから大砲の砲身のやうな形のものを用ゐ、且つ高温の水素、窒素等にも耐へる必要があるから、クロム-ニッケル鋼等の特別な合金鋼で厚く丈夫に造つておかねばならぬ。



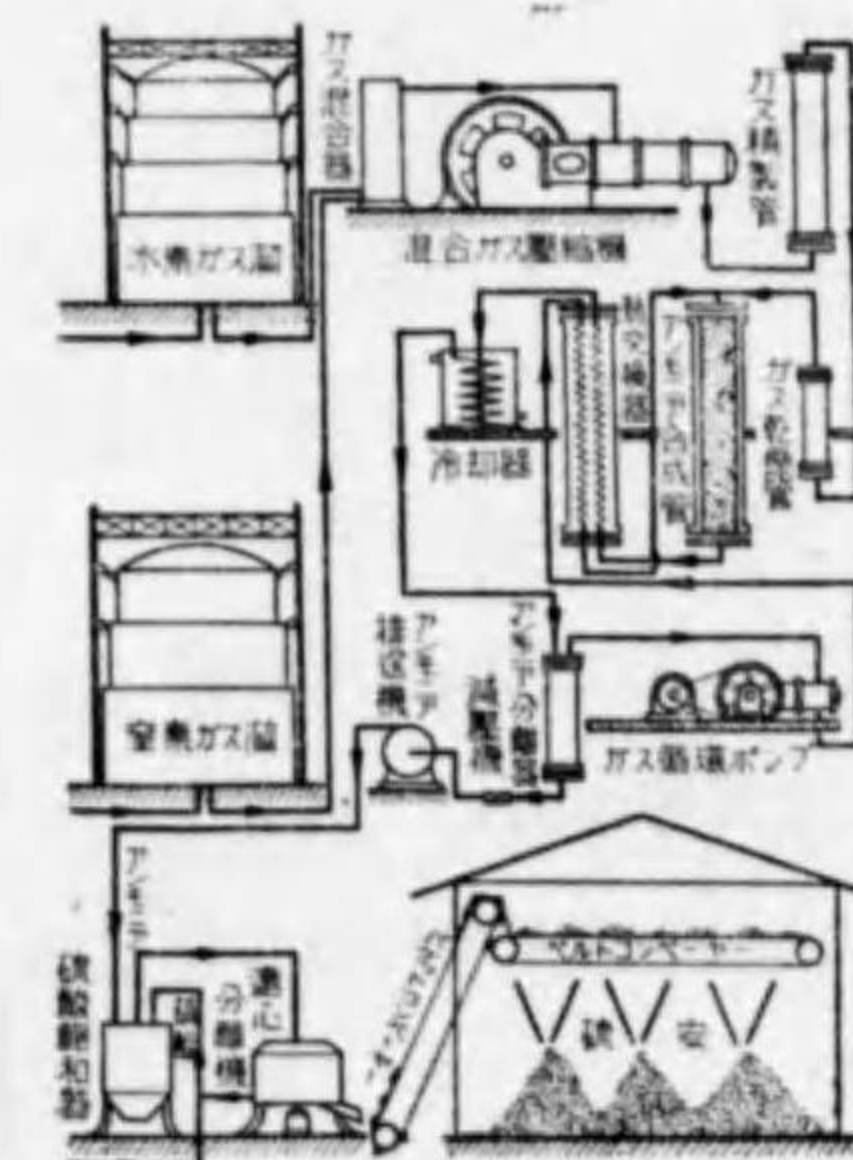
第33圖 合成爐

この合成爐に窒素 1 容と水素 3 容との混合ガスを高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して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



第34圖 合成アンモニア製造工程圖



第35圖 アンモニアを合成して硫酸を造る



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依つて各種の方法が行はれてゐるが、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其要點は大同小異である。今主要な方法を挙げると次のやうである。

(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依り、壓力は200氣壓を用ゐる。

(2) **クロード法** (Claude process) これは佛國法であつて、1,000氣壓といふ高い壓力を用ゐるのが特色である。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氣壓を用ゐる。

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

(5) **モンズニー法** (Mont Cenis process) **ウーデ法** (Uhde process) とも稱せられ、獨逸で行はれてゐる。100氣壓といふ低い壓力を用ゐるのが特色で、装置が簡單に出来る。

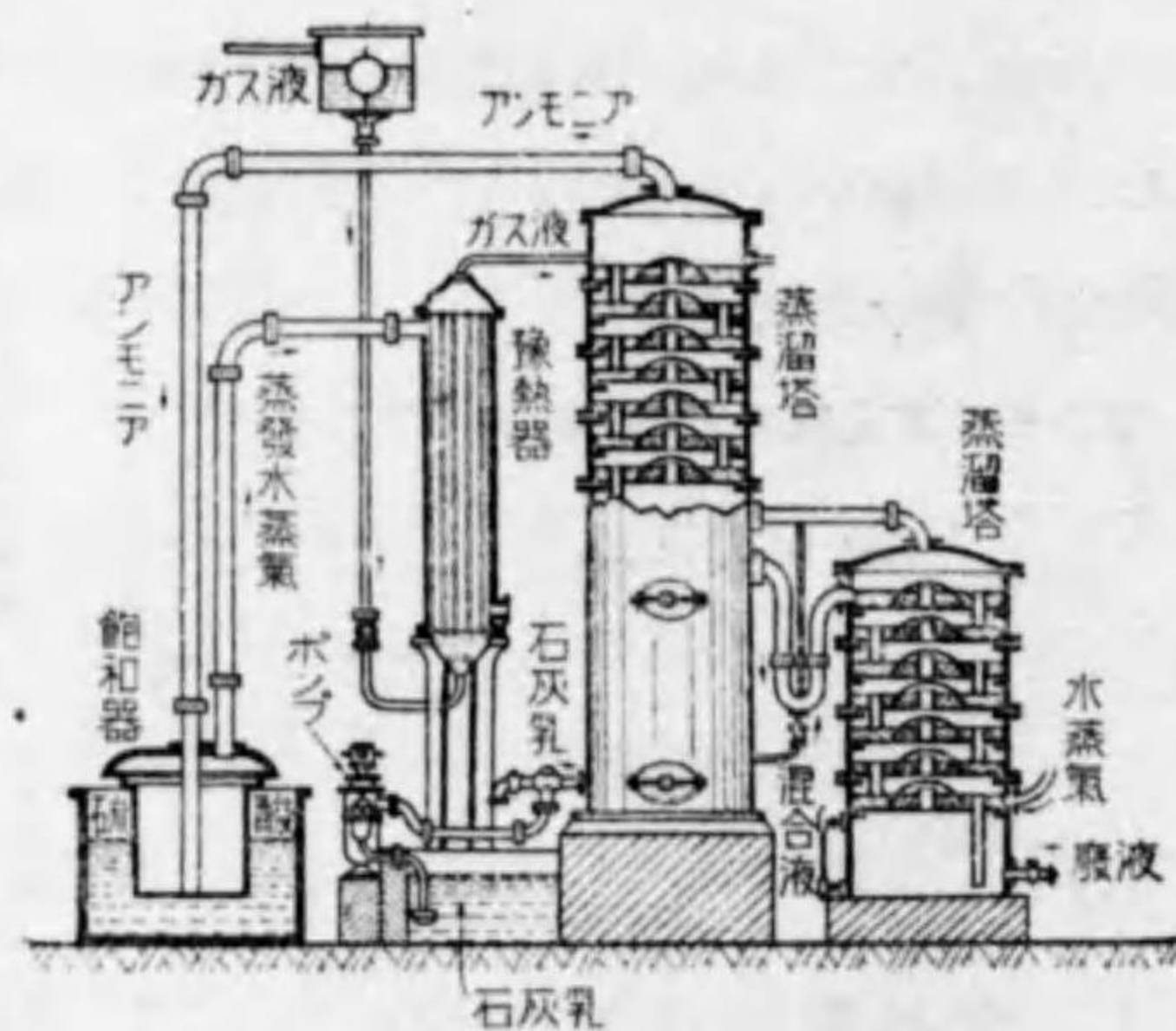
(6) **日本法** これは我國獨特の方法で、而も全部國産の機械装置を以て工業化されたもので、我國の工業技術を誇るに足るものである。壓力は300氣壓を用ゐる。

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

#### 4. 副生物アンモニア

石炭又は頁岩を乾溜する時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其等に對して、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



第36圖 アンモニア蒸溜器

る方法に3種ある。

(1) **ガス液を蒸溜する法** 乾溜に依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込むと、ガス液中の炭酸アンモニウム等は先づ熱のみに依つて分解揮發し、次で石灰乳に依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。

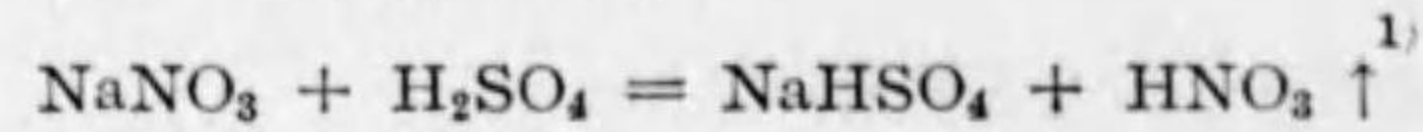
尙アンモニアを亞硫酸水に吸収させて亞硫酸アンモニウムの水溶液を得、これを空氣で酸化して硫安の溶液となし、この溶液を蒸發して硫安の結晶を得る方法も考案されてゐる。この方法は蒸發作業を必要とする代りに硫酸の製造を必要としない特長がある。(堀省一郎氏の研究)



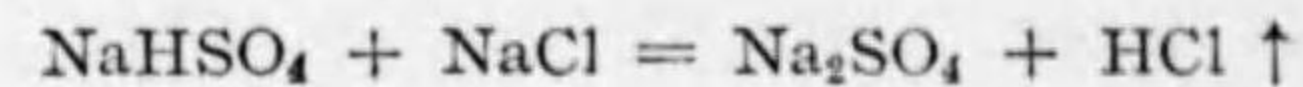




から水で冷却して大部分の硝酸を凝縮させ、残りは充填塔に導いて水又は稀硝酸に吸収させる。(第38圖)



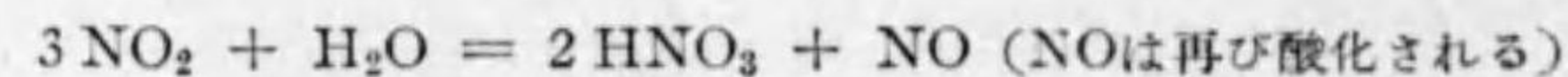
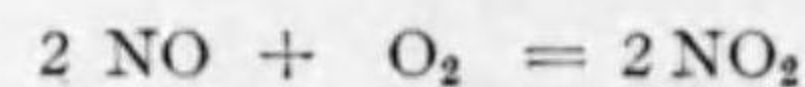
重硫酸ソーダはレトルトの中に熔融状態で残留するから、これを外部に流し出す。重硫酸ソーダは食鹽と共に加熱して芒硝を造つたりするのに利用される。



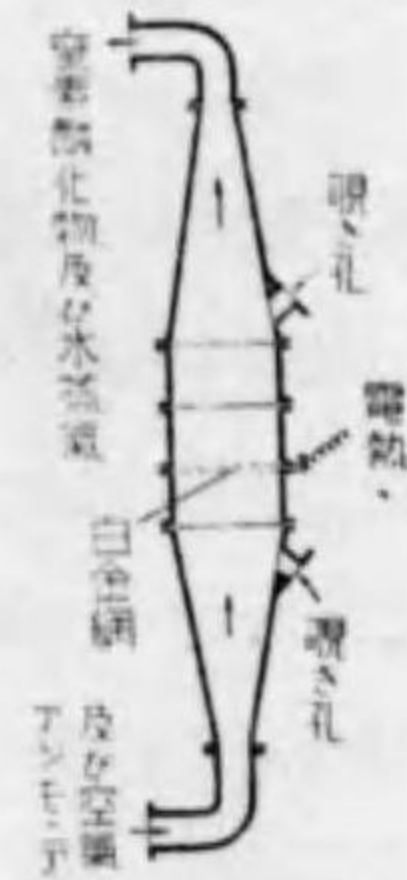
### 3. アンモニア酸化法

アンモニア酸化法は約40年前オストワルド氏 (Ostwald, 1853—1932) に依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決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NO<sub>2</sub>となして水に吸収させると硝酸が得られる。



- 1)  $2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3$  なる反應に依れば硫酸の消費量が少く且つ直接芒硝が得られて有利に見えるが、此反應は高温を要するため硝酸の分解が多く、また芒硝は熔融状態で得られないから取出すのに不便で實施し難い。



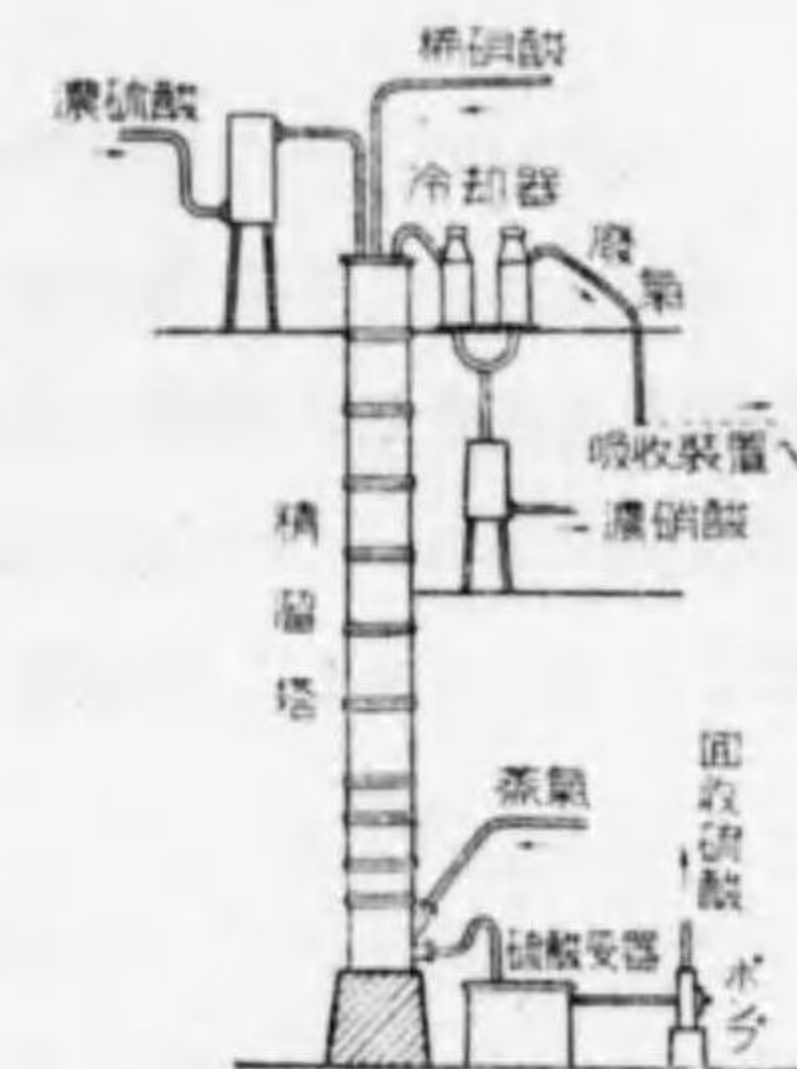
第39圖 アンモニア酸化器

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。<sup>1)</sup> 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に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依つて溫度を調節すれば、アンモニアの90~95%を酸化窒素に變ずることが出来る。生成した酸化窒素を冷却するとガス中に存する過剰の空氣に依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には不銹鋼で造つた吸収塔(充填塔)を數本並べて用ゐる。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はしめ、濃度50%前後の硝酸を得る。

吸収塔は大量のガスを扱は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ゐる代りに酸素を用ゐてガスの體積を減じ、或はガスに<sup>2)</sup>壓力をかけて吸収を行はしめたりする。

硝酸の濃縮 濃硝酸を得る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込んで加熱すると水分は濃硫酸



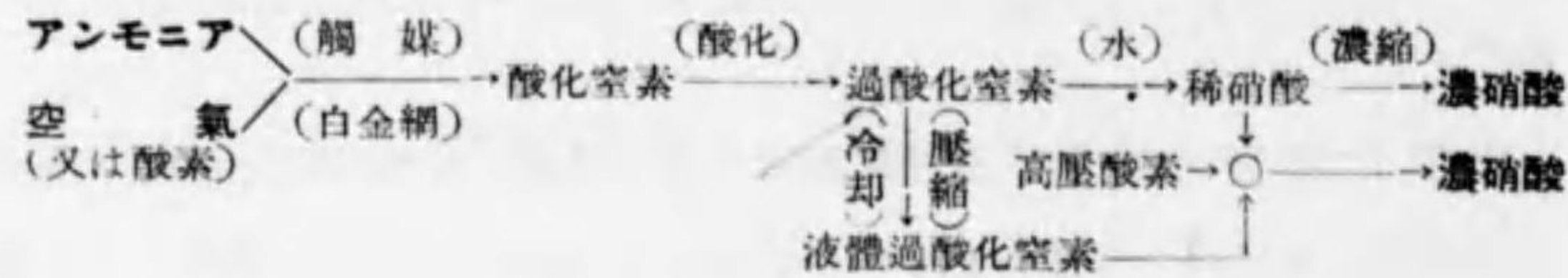
第40圖 硝酸濃縮装置 (Pauling 式)

- 1) 内田俊一、佐々木一雄兩氏の研究に依れば、酸化鐵に5%の酸化蒼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ゐるといふ。  
2) アンモニア酸化器には壓力を用ゐ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ゐると酸化率が減少するのである。



に吸収されて硝酸の蒸気が出て来るからこれを冷却して凝縮させればよい。この方法に依つて濃度 98% 位の濃硝酸が得られる。

尙アンモニアを酸化して得た過酸化窒素を含むガスを 3 気壓、 $-10^{\circ}\text{C}$  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% 硝酸を造ることが出来る。(ファウザーの方式 Fauser system)



#### 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出来る。この方法はノールウエーで工業的に行は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はれなくなった。

## 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。<sup>1)</sup> その内炭素は炭酸ガスとして空氣中から吸収同化する<sup>2)</sup>のであるが、其他の物は皆土壤から吸収する。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ふ。

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、これを肥料の3要素といふ。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ふ。

#### 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依つて生成した土壤、並びにそれに混じてゐる動植物質の腐朽物等に依つて與へられるのであるが、窒素、磷、カリウムの3要素は多量を要するため同じ

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% 含まれてゐる  $\text{CO}_2$  を吸収し、葉綠素の觸媒作用に依り、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。



土地で耕作を繰返すと不足を來たすやうになる。この不足を補ふため、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如く種々の方法に依つて分類される。

A	單味肥料	窒素肥料……硫酸, 石灰窒素, チリ硝石等
		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)……硫酸, 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)……硫酸, 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)……硫酸, 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ゐるものであるが、主として窒素肥料と考へられるものは豆粕, 乾血, 魚肥, 糞尿等である。

### 2. 人造窒素肥料

(1) 硫酸 現在最も多量に造られる窒素肥料である。但し硫酸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酸は理想的の肥料とは云ひ難い。硫酸の節約といふ方面から考へて見ても硫酸に代る安價な窒素肥料を造ることは將來重要な問題と思はれる。

(2) 石灰窒素 石灰窒素は毒性を有してゐるが、適當に使用すれば有害生物を死滅させ、同時に肥効をあらはすものである。肥料として用ゐる時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。

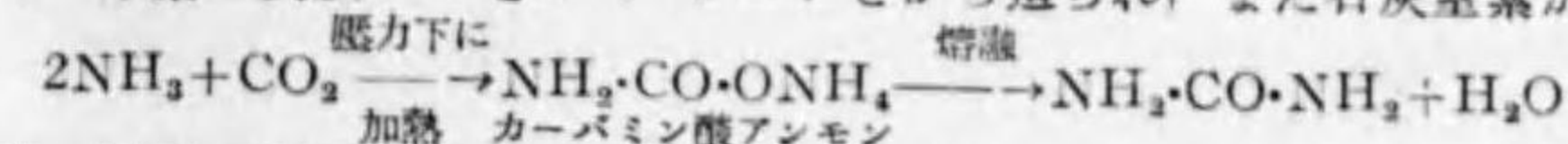
(3) 其他の窒素肥料 硝酸ソーダ, 硝酸石灰, 硝酸アンモン, 尿素, 尿素石膏, 硝酸尿素, 鹽化アンモン, 炭酸アンモン等種々あるが、其内硝酸アンモン, 尿素, 鹽化アンモン, 炭酸アンモン等は吸濕性が強く、内地では使用し難い。

## 第3節 燐酸肥料

### 1. 總説

燐酸肥料としては骨粉, 骨灰, トーマス燐肥等も用ゐられるが、最も重要なものは燐鑛石を原料として造られる過磷酸石灰, 重過磷酸石灰, 燐酸アンモン等の燐酸肥料である。燐鑛石は海鳥その他動物の遺骸等から生成されたものと考へられるが我國には産出乏しくアンガウル島, 朝鮮などのものも利用してゐるが、その量は甚だ不足してゐるから燐鑛資源の開発が

1) 尿素は炭酸ガスとアンモニアとから造られ、また石灰窒素からも造られる。



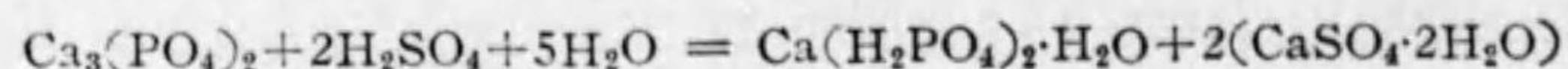
2) 尿素石膏  $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  は尿素と石膏とを加熱化合させて得られ、吸濕性が無く優秀な肥料である。



緊要である。

## 2. 過 磷 酸 石 灰

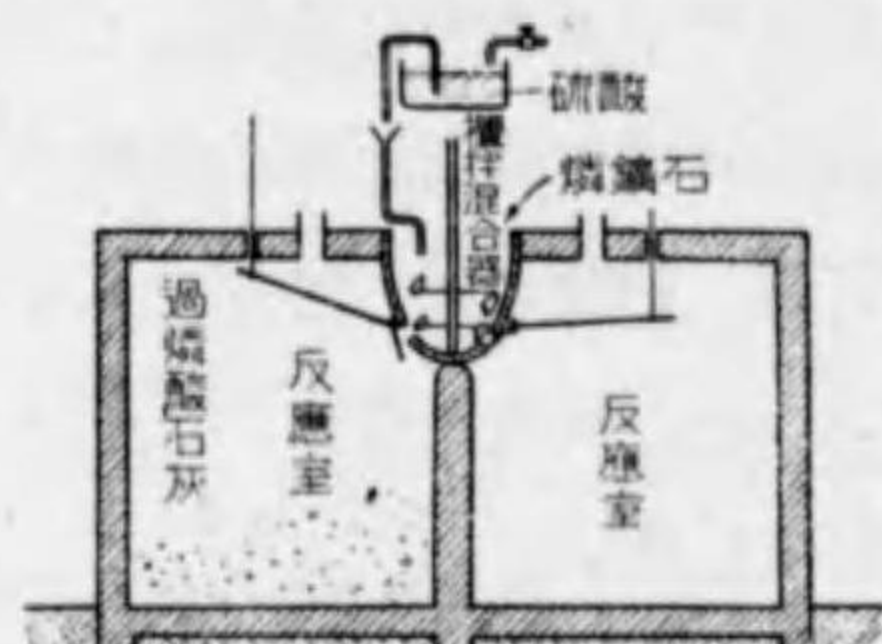
**要 領** 水に不溶の磷酸三石灰  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  を主成分とする磷鑛石に硫酸を作用させて水に可溶の磷酸一石灰  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  としたもので、同時に多量の石膏を含んでゐるものが過磷酸石灰である。



**過磷酸石灰の製造** 磷鑛石を粉碎し、これに適當の水分を含有する硫酸（例へば鉛室硫酸）を計算量加へて3分間位攪拌混合し、この泥狀物を大きな反應室（むろ；密；Den）に何回も落とし込み、室が充満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、原鑛の不純物も分解して  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{SiF}_4$  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やうに全體を少し宛押し出ししながら室の前面で羊羹を切るやうに削り落とし、後粉碎して貯藏する。

**過磷酸石灰の肥效成分** 過磷酸石灰の肥效成分は水に可溶の磷酸一石灰であつてその含有量は  $\text{P}_2\text{O}_5$  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ゐる多量の石膏は肥料として價值が無く、包裝、貯藏、運搬等に無駄な費用をかけさせるものである。肥效のない無用の含有物をバラスト (Ballast) と稱してゐる。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。

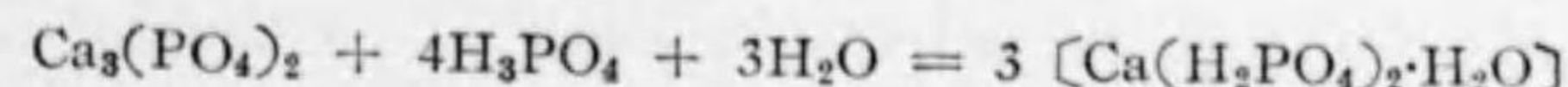
1) 水分は生成する石膏に結晶水を與へて全體を多孔質の碎け易い塊となすために必要である。



第41圖 過磷酸石灰の製造

## 3. 重 過 磷 酸 石 灰

過磷酸石灰を造るのと同様な方法に依り、硫酸を用ゐる代りに磷酸を使用して磷鑛石に作用させると、石膏を含まない磷酸一石灰が得られる。之を重過磷酸石灰 (Double superphosphate) といふ。



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% も含まれてゐる。

## 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ひ易い。依つて磷酸二アンモンが肥料として用ゐられる。

磷酸二アンモンはチアンモフォス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ゐられる。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出来る。ロイナフォス、アンモフォス、我國の硫磷安 (80頁) 等は何れも硫酸と磷酸アンモンを含む肥料である。

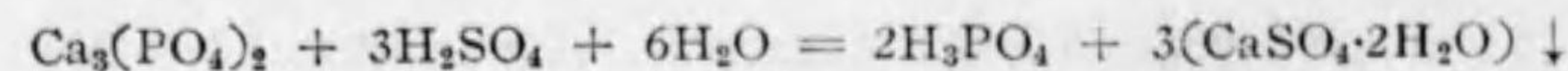
## 5. 磷 酸 の 製 造

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。磷酸の製造法には濕式と乾式の2種ある。

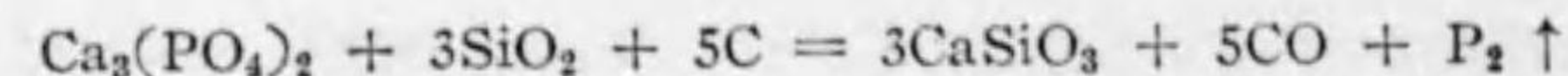
(1) 濕式法 磷鑛石に稀硫酸を充分に加へると石膏が沈澱して磷酸の



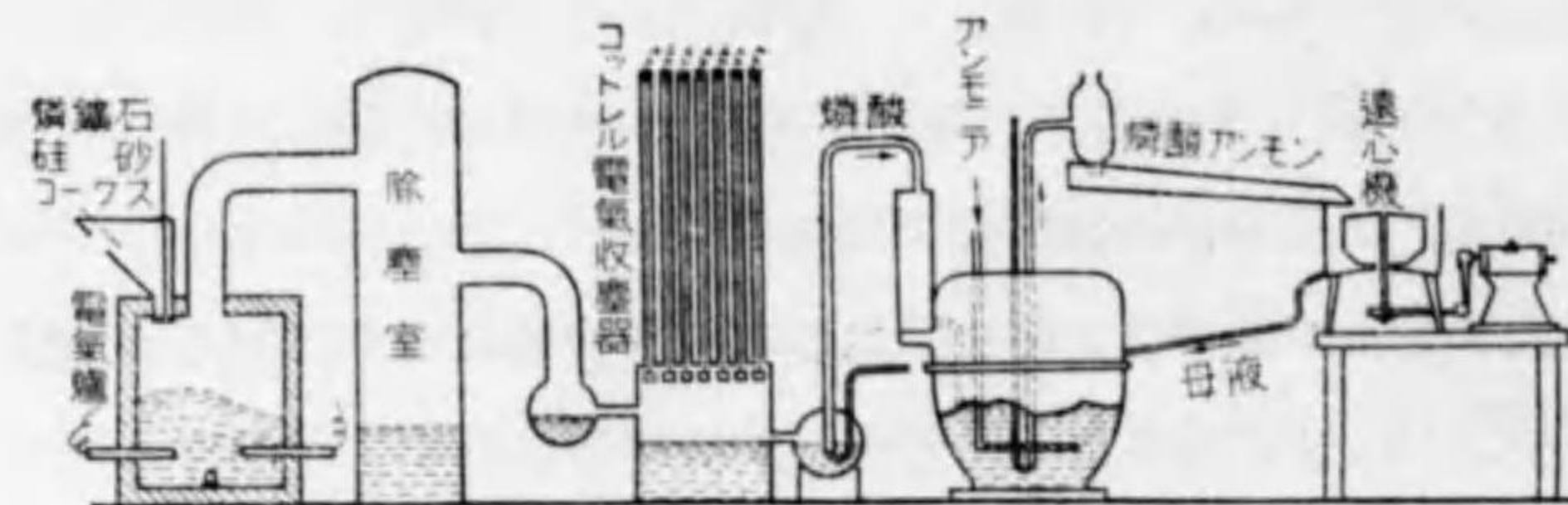
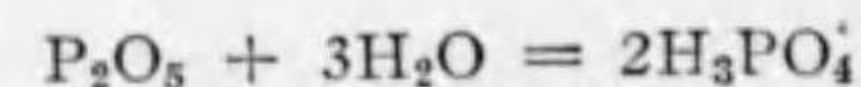
水溶液が得られるから、石膏を濾別してその濾液を蒸發濃縮すれば濃磷酸が得られる。



(2) 乾式法 磷鑛石に珪砂とコークスを混ぜて電氣爐で強熱すると、磷鑛石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<sup>1)</sup>。

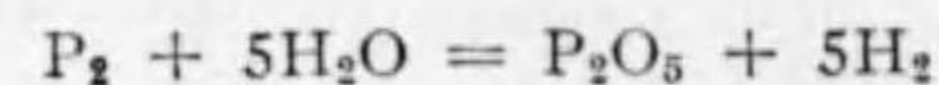


この磷の蒸氣に空氣を導入すると磷が酸化されて無水磷酸となり、同時に空氣又は磷鑛石に伴はれて來た水蒸氣と作用して磷酸の煙霧を生ずるからこれをコットレル電氣收酸器で捕集すれば濃厚な磷酸が得られる。



第42圖 磷酸アンモンの製造

尙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出来る。



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. トーマス磷肥 (Thomas meal)

トーマス法に依り含磷鉄鐵から轉爐で石灰を用ゐて製鋼を行ふ場合に、鉄鐵中の磷が酸化して石灰と化合し、所謂トーマス鑛滓 (Thomas slag) を生ずる。これを粉碎したものがトーマス磷肥である。このものは磷酸四石灰  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9 = 4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  を主成分とし水に不溶であるが枸橼酸又は枸橼酸アンモン溶液に可溶で、植物に吸収同化される。日本鋼管會社では低品位の磷鑛を利用する意味で熔鑛爐に鐵鑛と磷鑛を加へて含磷鉄鐵を製し、これからトーマス磷肥を副産してゐる。

## 第4節 カリ肥料

### 1. 總 說

カリ肥料として普通に用ゐ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、我國はカリ鹽の產出乏しく甚だ遺憾である。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產出し世的に有名である。其他アルザス (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、鹽化カリ等を產出する。

### 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依つて生成したものと考へ<sup>1)</sup>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) 相律的に研究すれば如何なる鹽類が晶出するか知られる。



(1) **岩鹽層** 採掘したもから無水石膏 (Anhydrite,  $\text{CaSO}_4$ ) を機械的に選別すれば純粋な  $\text{NaCl}$  が採取出来る。

(2) **ポリハリット層** 岩鹽中に Polyhalit  $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を含んだものである。

(3) **ケーゼリット層** 岩鹽層中に Kieserit  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の層がある。

(4) **カーナリット層** 主として岩鹽と Carnallit  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を含み、尙 **カイニット** (Kainit,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) も含まれてゐる。カーナリットは一部は粉碎してカリ肥料とし、他は  $\text{MgCl}_2$  を含む熱湯で  $\text{KCl}$  を抽出して鹽化カリを製する。カイニットは其儘カリ肥料とし、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其他のカリ鑛床であるが、我國ではカリ鑛床を有せず、カリ資源の開発が緊急に要望されてゐる。前記以外のカリ資源として注目すべきものを挙げて見ると次の如きものがある。

(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ゐる。これを人工カーナリットとして分け、此物から鹽化カリを製出する等の方法に依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、金屬マグネシウム、カリ鹽、臭素等の製出に重要な意義を有するものと考へられる。我國では海水の合理的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、其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を製する<sup>1)</sup>。

(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  $\text{K}_2\text{O}$  を含む) を肥料向にする。

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、ヨード等を製するといふ風に海藻の合理的完全利用を著者は希望してやまない。

(4) **明礬石** 朝鮮等に多量産する明礬石  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$  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。其他霞石  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$  からカリ鹽及びアルミニウムを製し、**カリ長石**  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 、**カリ石英粗面岩**等の鑛物資源からカリ鹽を製する。

(5) **廢糖蜜** 製糖工場で副生する廢糖蜜を醗酵させてアルコールを取り其廢液からカリを回収する。之を畑に戻せば畑はカリを失はない。

(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。昔は木灰等を温湯で抽出し之を蒸發して炭酸カリを造つてゐた。總て植物體は多量のカリを含んでゐるから、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

古くから造られてゐる肥料は肥料要素の含有率が少く、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)。

このやうに肥料中に多量のバラストが入つてゐることは運賃其他に不經濟であり、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。

第4表 舊肥料の3要素含有量

肥料	N	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{K}_2\text{O}$	合計	
天然肥料	大豆粕	6.2%	1.2%	1.4%	8.8%
	乾 糶	6.6	2.3	0.7	9.6
	鱈 搾 粕	10.0	4.0	0.5	14.5
	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	



## 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<sup>1)</sup>を合成法に依つて得んとする傾向が盛になつた。かやうな新合成肥料が歐米で造り出されてから我國でも漸次これが行はれるやうになつて來たが、其等の多くのものは吸濕性が強くて我内地の濕潤氣候に適せず、我國獨特の合理的な肥料の製出が要望されてゐる。

新合成肥料の主なものを挙げると第5表の如くである。

第5表 新合成肥料

名 稱	原 名	化 學 的 組 成	N %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	K <sub>2</sub> O %	合計 %
硝酸カリアンモン	Kaliammon Salp-ster 獨	<sup>2)</sup> NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> +KCl→ NH <sub>4</sub> Cl+KNO <sub>3</sub>	16	—	28	44
ロイナ硝石	Leuna-salpeter 獨	2NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ·(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (吸濕性)	26	—	—	26
チアンモフォス	Di-ammophos 獨	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (75頁)	18	47	—	65
ロイナフォス	Leunaphos 獨	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 40%+ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 60%	20	20	—	40
アンモフォス	Ammophos 米	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> と (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> の複鹽	20	20	—	40
硫 磷 安	日 本	同 上				
ニトロフォスカ	Nitrophoska 獨	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> +KCl+ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> →複分解	18	13	22	53
尿 素	Floranid 獨	NH <sub>2</sub> ·CO·NH <sub>2</sub>	47	—	—	47
カルレア	Calurea 獨	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	34	—	—	34

1) 濃厚肥料とは3要素含有量合計が30%を超えるものをいふ。

2) 硝酸アンモンは製造が容易で、窒素35%を有し、而も硝酸態と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。此缺點を除くために他の鹽と複分解を行はしめたり、複鹽となしたり、或は炭酸石灰の微粉で結晶の表面を覆ふなどする。

## 3. 化成肥料

我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ゐる。即ち磷礦石に硫安、石灰窒素、硫酸カリ等を加へ硫酸又は磷酸と反應させ、或は斯く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ゐる。

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、未だ眞の濃厚肥料とは稱し難いが、近年次第に多く行はれるやうになつた。



## 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ゐられるやうになつてアルカリの不足を來たした。そこで1791年（皇紀2451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。ルブランは巴里の郊外サンドニー（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、殆ど100年間も其儘行はれて來たのである。

然るに1865年（皇紀2525年）ベルギーのソルベール（Ernest Solvay）はアンモニアソーダ法の工業的技術に成功し、此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。ソルベール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、ソルベールシンヂケートを組織してソーダ工業界に君臨した。ソルベール法はルブラン法のや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1部を供給するのみであつてソルベール法を壓迫するやうなことはない。<sup>1)</sup>

## 2. 我國のソーダ工業

我國は一塊の岩鹽をも産出せず、ソーダ原料に對しては極めて不利な立場にある。然しながら岩崎氏の國家的精神に成れる旭硝子會社、及び岩井氏の日本曹達工業會社（現在の徳山曹達會社）の犠牲的努力の結果、食鹽の利用率其他の技術の向上に依り、兼ねて關東州の天日製鹽の背景と相俟つて我國のソーダ工業の基礎は漸く確立したのである。然しながら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や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ゐられる。また炭酸ソーダは苛性ソーダの原料として用ゐ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藥品の兩柱または兩親となつてゐる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、芒硝が微生物の作用で

1) ソルベール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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  65% +  $\text{NaOH}$  35% に對して90%を供給してゐる。



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ゐる。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ゐる。其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ゐない。

## 5. 食 鹽

ソーダの原料は食鹽であるが其資源には次のやうなものがある。

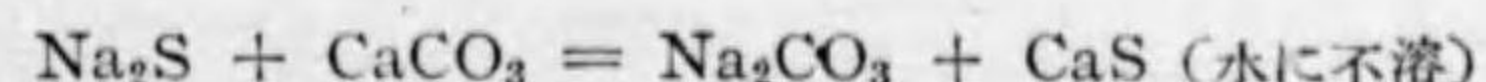
- (1) **岩 鹽** 獨逸のスタスフルト (77頁), スペイン, アフリカ, 支那, ロシア, メキシコ, 北米各地に産し, ソーダの重要原料となつてゐる。
- (2) **天然鹹水** (Natural brine) 北米各地には濃食鹽水の湖水がある。
- (3) **海 鹽** 海水の天日蒸發に依つて得られる濃食鹽水を更に蒸詰めて食鹽を造る内地の**鹽田法**もあるが不經濟のため衰微した。海水の天日蒸發に依つて直接に食鹽の結晶を造る**天日製鹽法**は極めて重要であつて, 地中海, 紅海等の沿岸, 關東州, 滿洲, 青島, 臺灣等で行はれてゐる。最近には滿洲國で天日製鹽の増産に努力してゐる。我國では地中海, 紅海等の沿岸に産する**遠海鹽**を多量に輸入してゐたが, 最近は關東州, 青島, 滿洲, 臺灣等の**近海鹽**に頼らねばならなくなつた。

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はれる。

## 6. ルブラン法に依る炭酸ソーダの製造

食鹽を硫酸で分解して**芒硝**を造り (96頁), これに石炭と石灰石を加へて強熱し, 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。

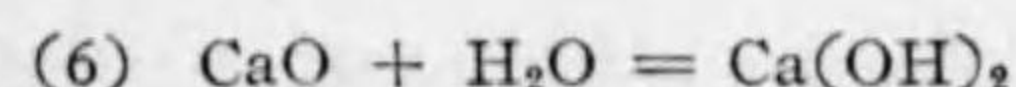
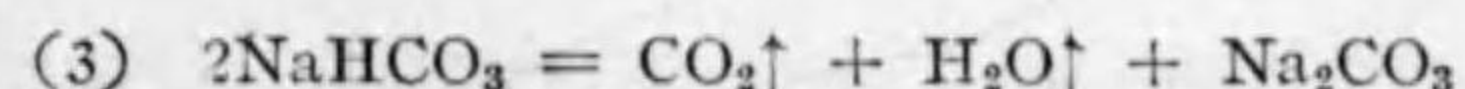
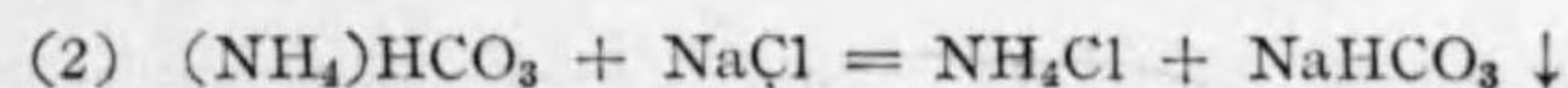
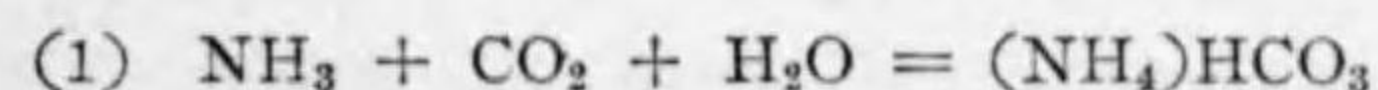


ルブラン法は燃料を多く要して不經濟であるから今は全く行はれなくなつた。但し鹽化カリ又は硫酸カリから**炭酸カリ**を造るには行はれる。

## 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此方法が行はれてゐる。此方法は重炭酸ソーダの**溶解度**が比較的小さいといふ事實を巧みに利用したものである。<sup>1)</sup>

**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へ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へて造り, (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。

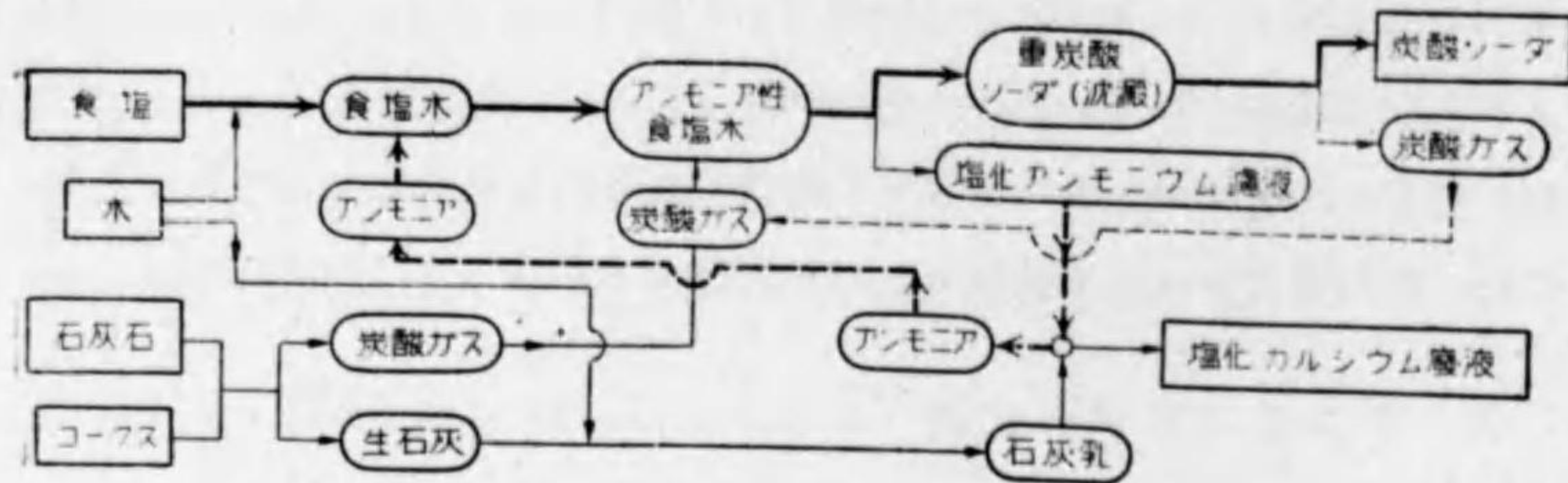


**結局**主要原料は食鹽と石灰石で, 産物は炭酸ソーダと鹽化カルシウム廢

1) 30°C の水に對する溶解度は  $\text{NaHCO}_3$  11,  $\text{NaCl}$  36,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  41 である。

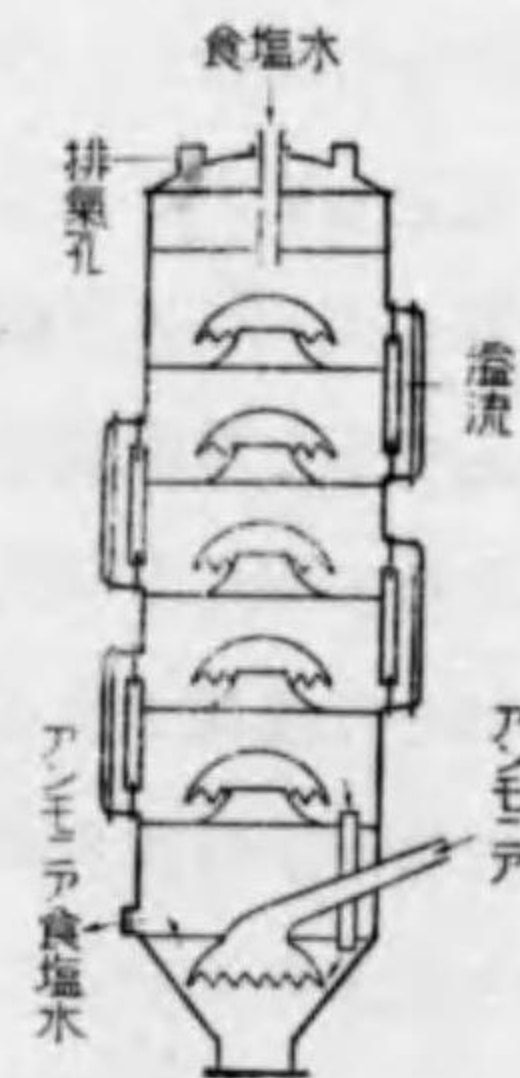


液である。<sup>1)</sup>



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ゐる。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依つて流下し、下部からアンモニアを吹込んで、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。尙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。



第44圖 アンモニア吸収器

食鹽水にアンモニアを吸収させると炭酸石灰、炭酸マグネシア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。

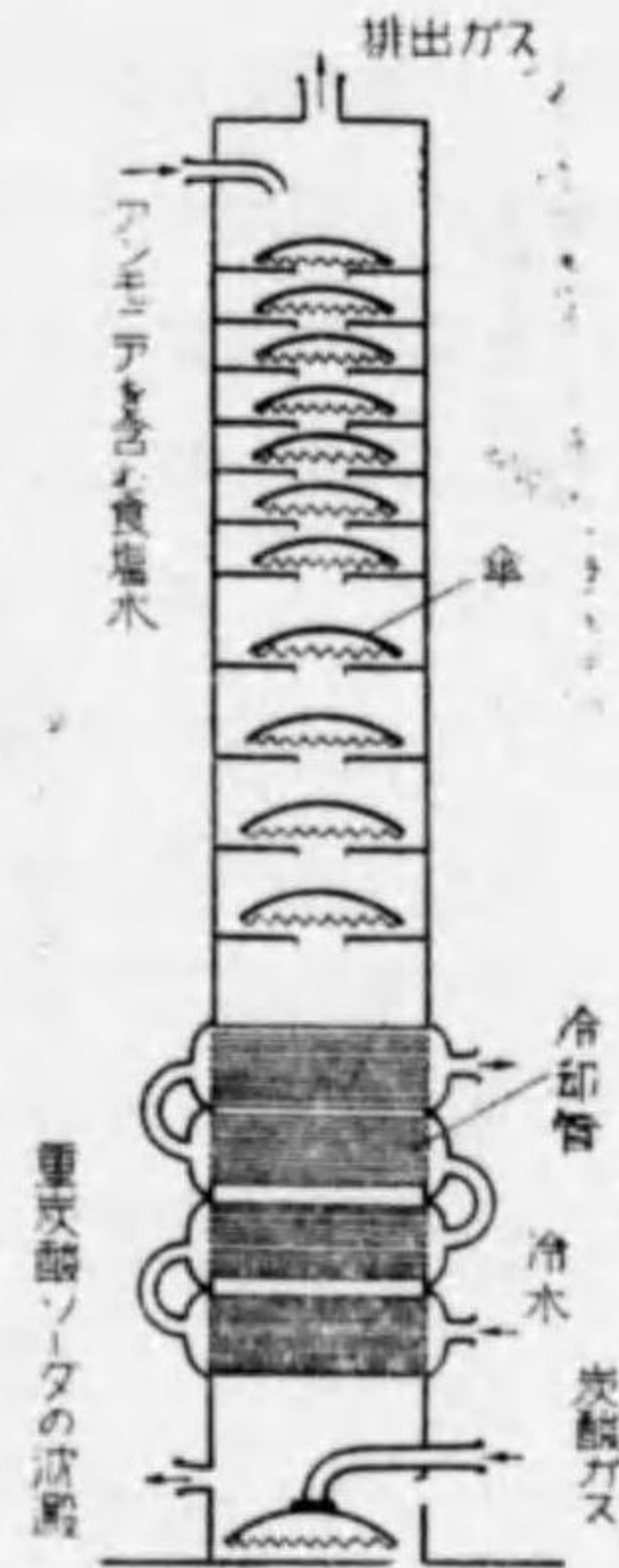
(2) 炭酸の飽和 アンモニア性食鹽水に炭酸ガスを飽和させるには數個の直立圓筒形の密閉タンクを管で連絡してタンク中の液に順次ガスを吹

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, 蒸氣等を要する。

込むやうにしたホニヒマンの装置 (Honigmann's apparatus) を用ゐるか、又はソルベータと稱する高い塔を用ゐる。

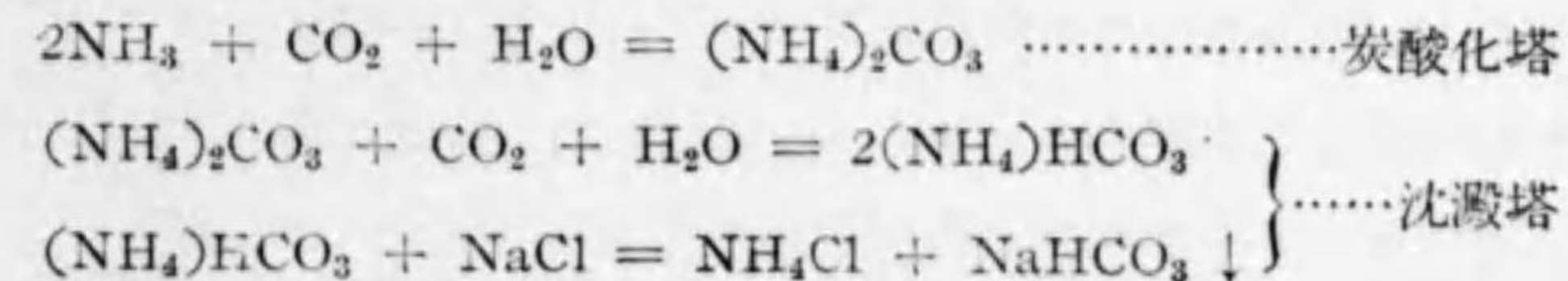
ソルベータ (Solvay tower) は高さ約 21m, 直徑約 1.8m の塔であつて、内部に多くの段と笠とを備へてゐる。塔の上部からアンモニア性食鹽水を流下し、下部から炭酸ガスを吹込むと、液に浸つてゐる笠の周圍から上昇ガスが液を潜つて出る時によく液と接觸して液に吸収されるのである。

アンモニア性食鹽水に炭酸ガスを通ずると反應熱のために温度が上昇するから塔の下方で冷却を行つて 30°C 以上にならぬやうにする。温度が高いと重炭酸ソーダの溶解度を増し、逆反應を起すから其收量が著しく減少する。



第45圖 ソルベータ

炭酸の飽和は普通 2 回に分けて行ふ。即ち先づ第 1 塔 (炭酸化塔 Carbonating tower) で液中に炭酸アンモン (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が生ずる程度まで炭酸ガスを通じ (この時は沈澱を生じない), 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。

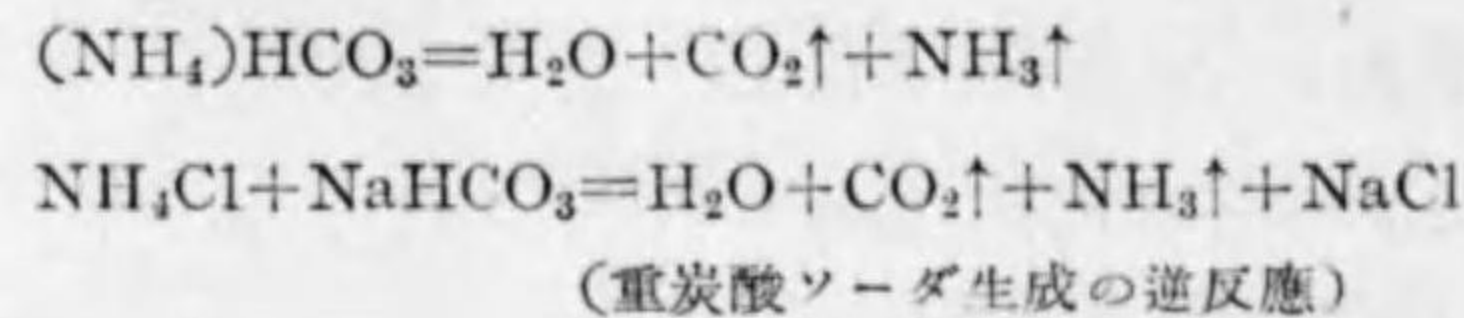


(3) 重炭酸ソーダの濾過及び煨焼 濾過を行ふには大量生産に適應する連續式同轉濾過器 (24 頁) を用ゐる。又近來は連續運轉の遠心分離機も用ゐられるやうになつた。



分離した重碳酸ソーダは煨焼爐（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。

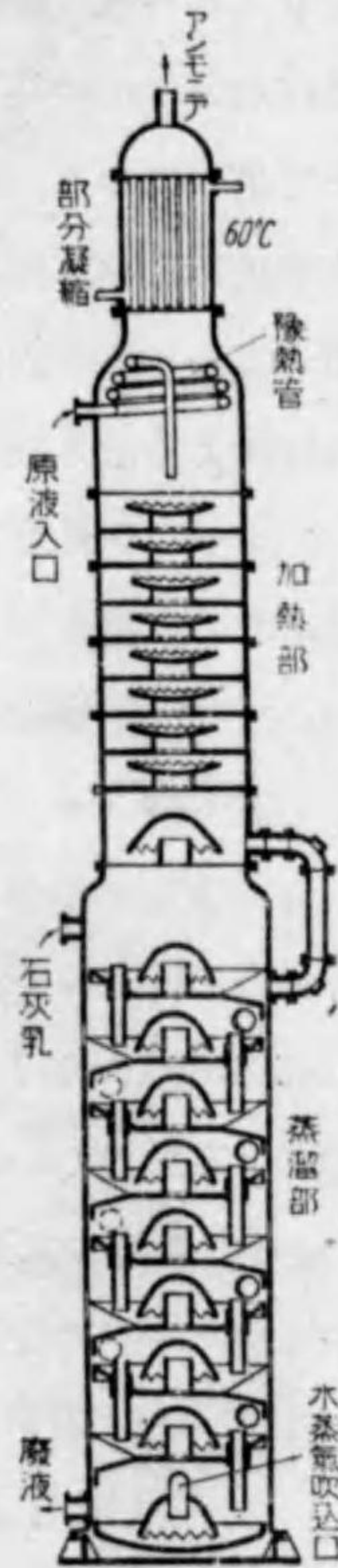
(4) アンモニアの回収 重碳酸ソーダの沈澱を分離した母液は主として  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を含み、其他  $\text{NaHCO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  等を含んでゐる。此液からアンモニアを回収するためにアンモニア蒸溜器に送り、塔の下方から水蒸氣を送入して先づ塔の上半の加熱器の部分で重碳酸アンモン等を分解させ、



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  $\text{NH}_4\text{Cl}$  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ゐる。このガスを充分冷却した後アンモニア吸収器に送る。斯く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。

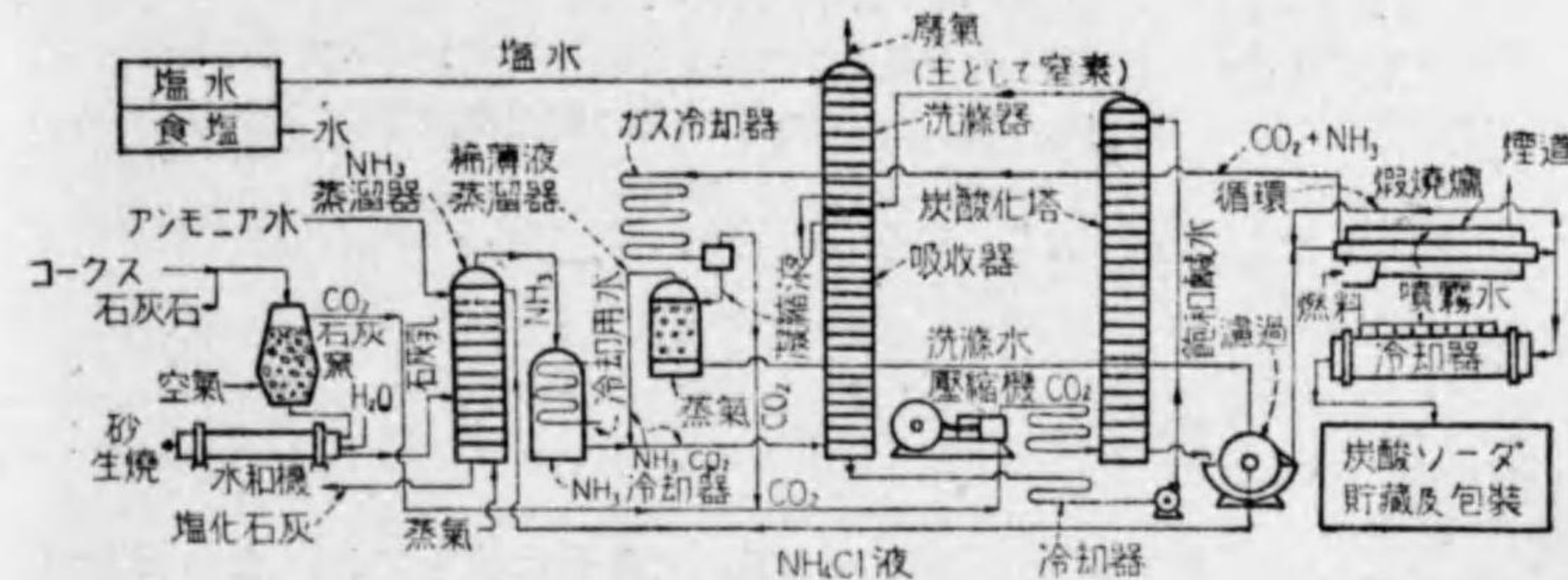
塔の下部から出る鹽化カルシウム液は少量の食鹽を含む。此廢液は未だ有利に利用する途が無く、一部はこれを蒸發して鹽化カルシウムを製したり、或は食鹽を回収したりする程度の利用である。

(5) アンモニアソーダ法の特長 アンモニアソーダ法は重碳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。しかし重碳酸ソーダは相當の溶解度を持ち、且つ重碳酸ソーダ生成の逆反應も



第45圖 アンモニア蒸溜塔

起るから食鹽が重碳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% 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やうになる。尙多量の固体、液体、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。

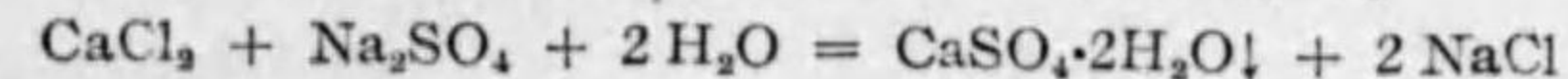


第47圖 アンモニアソーダ法の工程圖

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ゐて、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ゐるやうにする。

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は次のやうな考案があつて一部は實施されてゐる。

- (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。
- (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へ未變化の食鹽と共に溶液として回収再利用する。



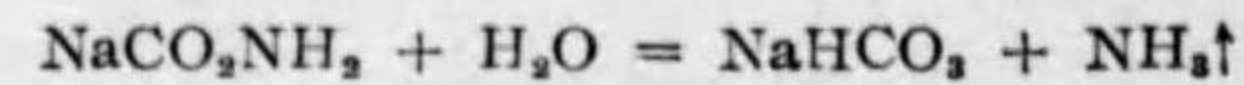
- (3) アンモニアを回収しないで、アンモニア合成工場と連絡して、アンモニアを硫酸にする代りにソーダ工場に於て鹽化アンモンとなして肥料用に供する。重碳酸ソーダの沈澱を分離した母液に食鹽を飽和させ 2°C に冷却すると鹽化アンモンの

1) 食鹽の利用率は工場技術に依り最高 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)



大部分が晶出するから之を分離し、その母液を原料液として再びアンモニア吸収、炭酸飽和等を行ふ(新シュライプ法, Schreib process)。この方法は食鹽の損失が殆どない。

(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。

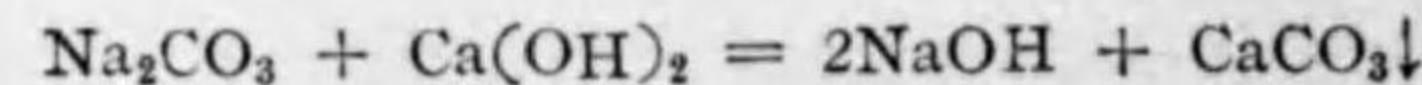
## 第2節 苛性ソーダ

### 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方面に用ゐられてゐる。苛性ソーダの製造法には、(1) 炭酸ソーダの苛性化 (Causticisation) に依るものと、(2) 食鹽水の電解に依る電解ソーダ (Electrolytic soda) との 2 種あつて共に行はれてゐる。

### 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へると炭酸石灰の沈澱を生じて苛性ソーダの水溶液が出来る。この液を濾過して煮詰めると苛性ソーダが得られる。

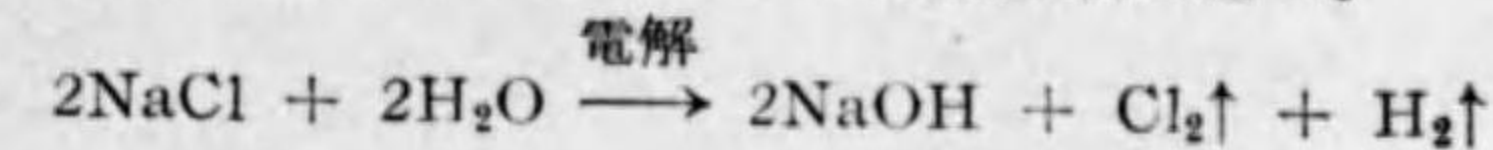


アンモニアソーダ工場ではソーダ灰の代りに粗製の重曹を原料とし、この 10% 位の水溶液を煮沸して炭酸ガスを追出した後石灰乳を加へて苛性化を行ふ。沈澱した泥狀の炭酸石灰は焼いて生石灰に變じ反復して使用する。

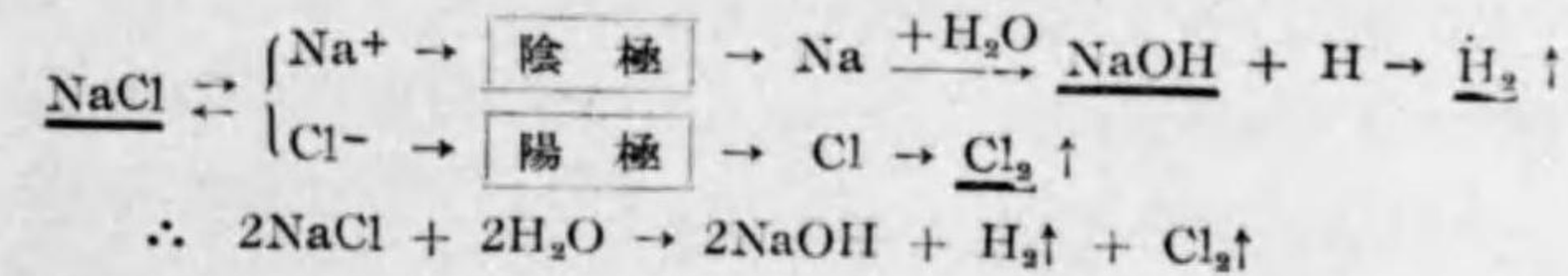
るか、又は泥狀物のまゝセメントの原料などにする。

### 3. 電解ソーダ

**要領** 食鹽水に直流の電流を通ずる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ゐ、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と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と極の電氣とが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) に従へば、96,494 クーロン (coulomb = ampère second) の電氣量で NaOH=40g, Cl=35.5g, H=1g を得る筈である。然し實際には抵抗熱、副反應等のために理論通りにはならない。抵抗を少くするためには、兩極を接近させ、食鹽濃度を高め、液を熱するのがよい。電壓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 を用ゐる。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)

食鹽水の電解を行ふ場合に、生成した鹽素と苛性ソーダが互に混合すると次亜鹽素酸ソーダ NaOCl, 鹽素酸ソーダ NaClO<sub>2</sub> 等を生ずるから隔膜 (Diaphragm) 等を用ゐて兩者が混合しないやうに工夫する。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。

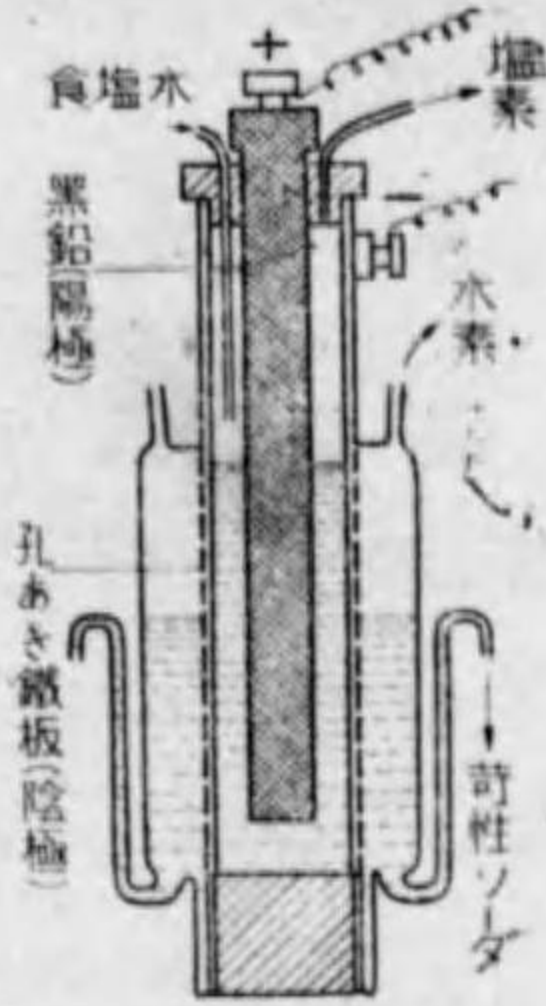
(1) **垂直隔膜法** セメント、石綿等で製した多孔性の隔膜を垂直に設けて陰極室と陽極室を仕切り、黒鉛を陽極とし、隔膜の外側に接した孔あき鐵板を陰極とする。食鹽水を陽極室に送入しながら電流を通ずると、液



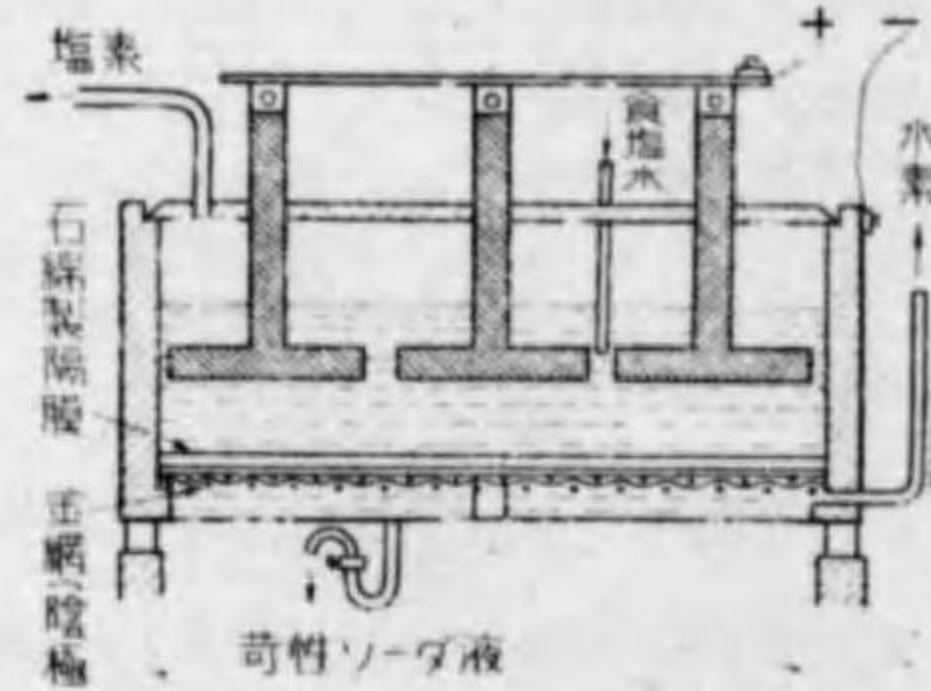
は陽極室から隔膜を透過して陰極室に出る間に電解を受けて苛性ソーダの液となる。近年は陰極室に液を溜めないで空室（水素の氣室）にしておくのが多い。

(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其上に石綿、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。

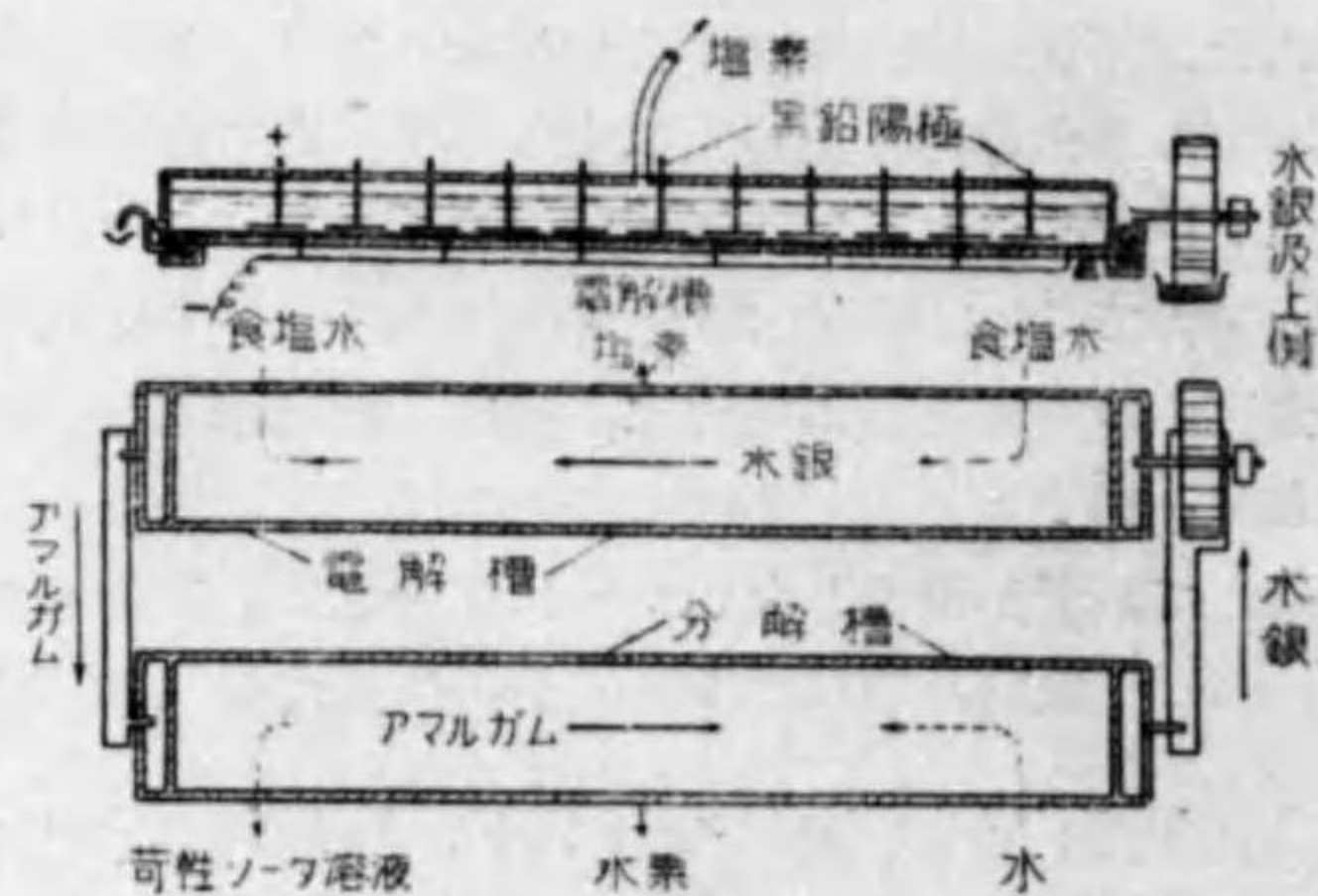
(3) 水銀法 タンクの底部に水銀を入れ、之を陰極として食鹽水を電解すると陰極でナトリウムが生成すると同時に水銀に溶けてアマルガムとなる。このナトリウムアマルガムを別のタンクに移し、電流の助けを借りつゝ水に作用させてアマルガムを分解し、水素と苛性ソーダを得て水銀を元のタンクに戻すのである。電解槽と分解槽とは同じ形の細長いタンクであつて、底部が幾らか傾斜してゐるために水銀は電解槽の上端から下端に流れ、アマルガムとなつて分解槽の上端に入り、これが下



第48圖 垂直隔膜法



第49圖 水平隔膜法



第50圖 水銀法 (立面及平面)

端に達する間に分解されて水銀となり、波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やうにする。

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くてすむといふ利點がある。

#### 4. 苛性ソーダの煮詰

炭酸ソーダの苛性化又は電解法に依つて得られる苛性ソーダは何れも稀薄溶液であるから先づ多重效用罐(2~3重效用罐)で經濟的に蒸發濃縮<sup>1)</sup>、次に鑄鐵製の仕上鍋に入れ直火で加熱して水分を追出すと熔融狀で苛性ソーダが得られる。之を汲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ゐ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、此等を多量に且つ有利に利用することはソーダ工業就中電解ソーダ工業の發展を促がす所以である。然るに現在比較的の多量の需要が

1) 濃縮の途中で未變化の NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 其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。



あるのは晒粉だけであつて、其他は大量には消費されない。依つて今後は鹽素、鹽酸等の合理的な利用法を研究する必要がある。

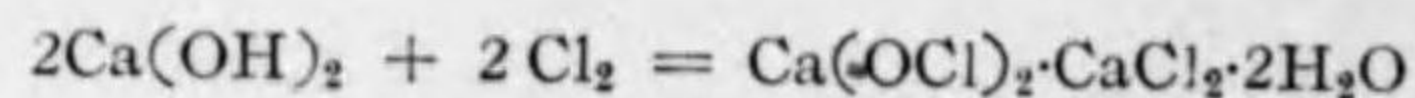
## 2. 鹽 素

鹽素はルブランソーダ法の行はれてゐ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ゐる。

鹽素は晒粉の製造に多量に用ゐられ、また飲料水、下水等の殺菌、其他毒ガス、染料等の製造にも用ゐられる。尙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<sup>1)</sup>壓縮液化し、液體鹽素となして鋼製のポンプ等に詰めて販賣する。

## 3. 晒 粉

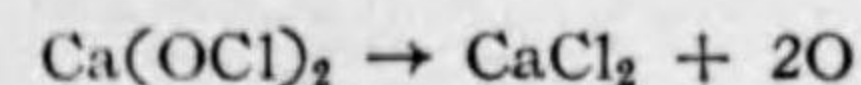
**晒粉の成分** 晒粉は消石灰に鹽素を吸収させたものであつて、其主成分は越智主一郎氏、次で浦野三朗氏の研究に依つて次亜鹽素酸石灰と鹽化カルシウムとの複鹽  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  であることが確定された。



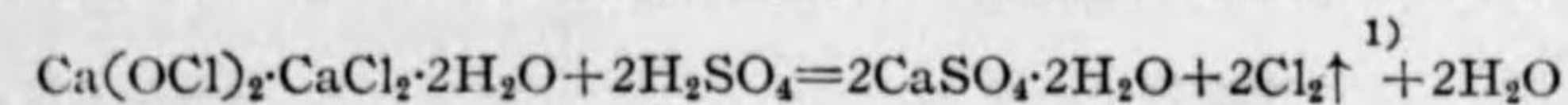
**晒粉の製造** 晒粉を製造するには石、煉瓦又は鉛板で造つた室(内部にアスファルトなどを塗る)に消石灰を撒布して之に鹽素を通ずるか、或は傾斜した細長い横置圓筒を回轉しながら下端から<sup>2)</sup>鹽素を通じ、上端から消石灰を送入して下端から晒粉を連續的に排出させる方法などを行ふ。

- 1) 液體鹽素の沸點は $-34.7^\circ\text{C}$ 、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 $-10^\circ\text{C}$ 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、溫度が昇り過ぎる心配があるから鹽素を空氣で10%位に薄めて用ゐる。 $45^\circ\text{C}$ 以上の溫度に昇ると晒粉が分解するから必要に応じて冷却をも行ふ。

**晒粉の性質** 晒粉はその含有する次亜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はすものである。



又晒粉に酸を加へると容易に鹽素を遊離して一層強烈な酸化力を現はす。



**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、水の殺菌等に用ゐられる。

**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といふ。<sup>2)</sup>  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の酸化力は  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  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  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の場合 48.7% で、 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  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ずると次亜鹽素酸石灰が析出するから之を分離して真空低温で乾燥すると次亜鹽素酸石灰  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  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ひ難い。これを高度晒粉といふ。

$\text{Ca}(\text{OCl})_2$  の有効鹽素は理論数が 99.4% で、實際の上質高度晒粉は 90% 位の有効鹽素を有してゐる。<sup>3)</sup> 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ど同じ効力を持ち、而も液體鹽素の如く重い容器を要しないから運搬に便利である。

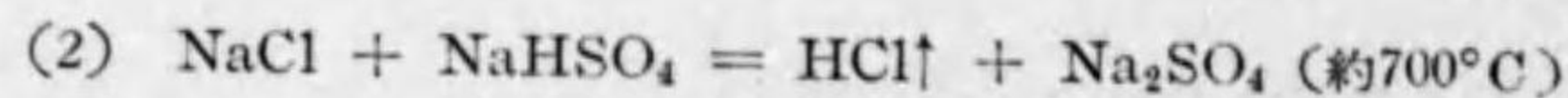
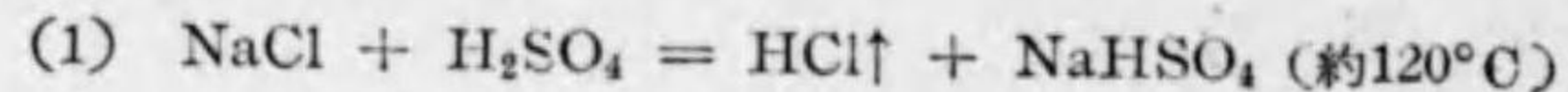
- 1)  $\text{CaCl}_2$  の鹽化物鹽素も酸化されて遊離するから結局晒粉の中の全鹽素が遊離することになる。
- 2) 醋酸酸性のヨードカリ液に一定量の晒粉を加へ、遊離するヨードをチオ硫酸ソーダで滴定して有効鹽素を定量する。
- 3) 浦野三朗氏は獨自の方法に依つて有効鹽素 90% 以上の高度晒粉を製出した。



5. 鹽 酸

(1) 食鹽から芒硝を造る時に副生物として鹽酸が得られ、(2) また電解ソーダ製造の副生鹽素と水素との化合に依つて合成鹽酸が得られる。

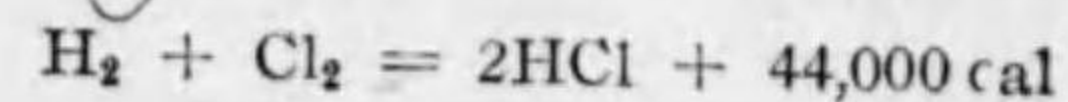
(1) 食鹽から芒硝と鹽酸を得る法 食鹽に硫酸を加へて熱すると重硫酸ソーダを経て鹽酸と芒硝とを生ずる。



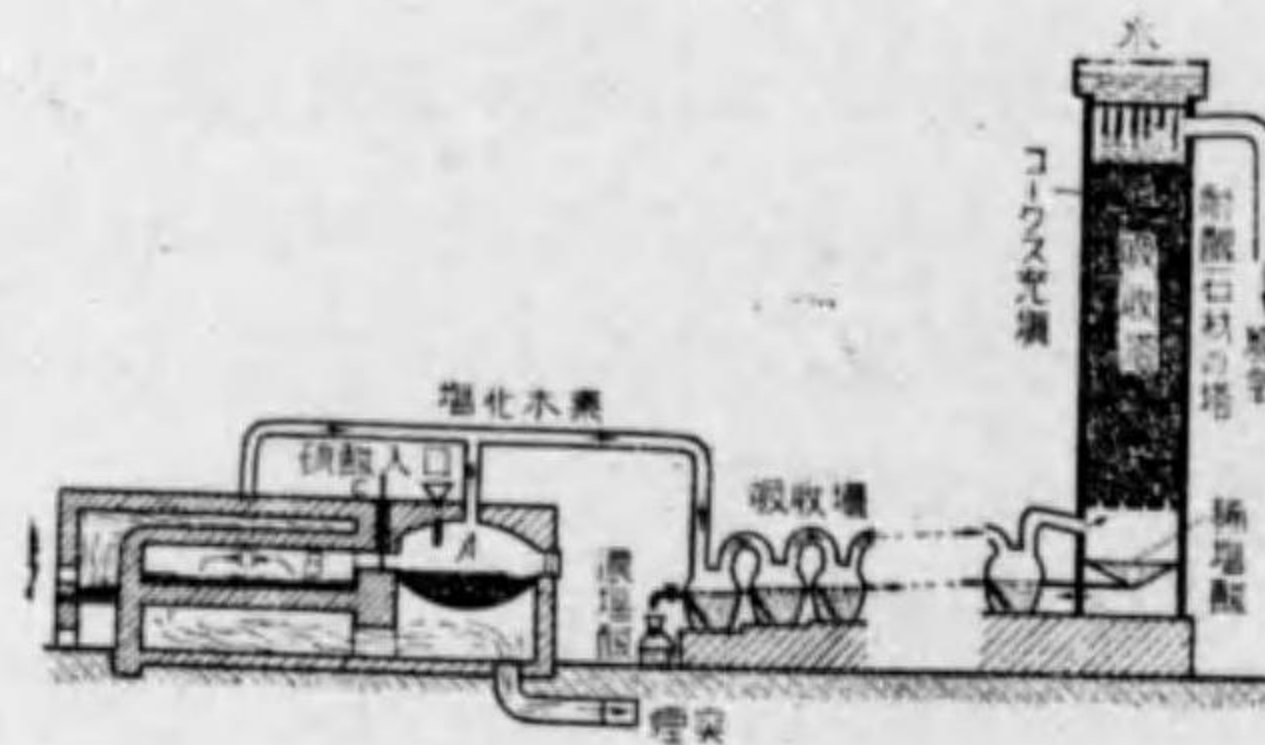
この鹽酸ガスを水に吸収させると鹽酸の溶液が得られる。

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板ガラスの製造に用ゐられ、(2)硫酸鹽法に依つて木材からクラフトパルプを造るに用ゐられ、(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、染色用等に用ゐるもの)を造るのに用ゐられる。

(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廣く行はれてゐる。



この反應は發熱的で爆發を伴ふからその危険を避け



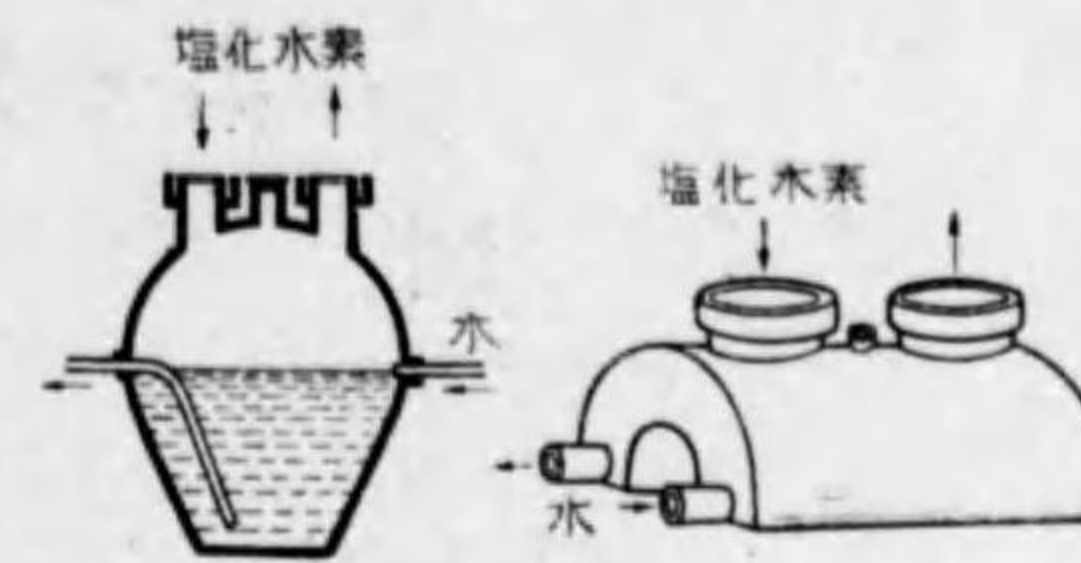
第5圖 芒硝爐 Aの鐵鍋に原料を入れて熱し、次にCの仕切を開いてBのマッフル爐に移して強熱する



第52圖 鹽酸合成用バーナー

るために過剰の水素中で鹽素を燃焼させるやうにする。

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



第53圖 鹽酸ガスの吸収瓶

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扱が困難なためにその用途が制限されてゐる。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らうと期待される。

鹽酸の主要な用途をあげると現在次の如きものがある。

- (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ゐらる。
- (2) 染料、醫藥品等の製造に用ゐられる。
- (3) 金屬の銹取り、蠶卵紙の催青等に用ゐられる。

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<sup>1)</sup>

## 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) 種類に依り鉛丹(Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、亜鉛華(ZnO)等の重金属酸化物などを適宜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来てゐる透明若しくは半透明の非晶狀の固溶體である。固溶體といふ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ゐ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其成分には大體の範圍があつて、それ以外ではとけ合はない成分が出来て、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。

1) 窯業といふのはガラス、陶磁器、セメント等の如く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珪酸鹽工業ともいふ。我國は世界に冠絶する窯業國である。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。

一般式  $xR_2O \cdot yR'O \cdot zSiO_2$

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

尙  $SiO_2$  の1部を無水硼酸  $B_2O_3$  で置き換へる場合もある。

## 3. ガラスの分類

原料の種類及びその配合割合に依つて性質の異つた種々のガラスが出来る。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 ○化學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 ○其他日用器具類一般 (廉價に多量生産を行ふ)
(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 ○化學的の抵抗力が比較的強い	○特別のビーカー類, フラスコ, ガラス管等の化學實驗室用の器具類その他に用ゐる (價額不廉)
(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, 其他美術品類 ○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	○衝撃に耐ふ ○熱膨脹が小さい ○耐熱性あり	○特別のビーカー類 ○放電管, 其他理化學用品 (市販パイレックス, 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何れの原料も鐵分の少いものが必要である。我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ゐる。

尙安價な板ガラス、曇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1部又は全部に代用することもある。但し芒硝を用ゐる時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<sup>1)</sup>出させる。炭酸ソーダの代りに食鹽を用ゐることも不可能ではないが熔融の時に食鹽の揮發損失が多くて實行出來難い。

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、亜鉛華、炭酸バリウム、マグネシア、長石なども用ゐられる。また原料の中に含まれる微量の酸化第一鐵 FeO の存在に依るガラスの綠色を消すためには脱色劑として硝酸ソーダ、硝酸カリ、亜硫酸等の酸化劑を用ゐて FeO (綠青色) を Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (淡黄色) とすか、または二酸化マンガン等を用ゐてガラスに紫紅色を與へて綠色を消す。ガラスの着色劑としては重金屬の酸化物などが用ゐられる。

#### 5. ガラス製造の順序

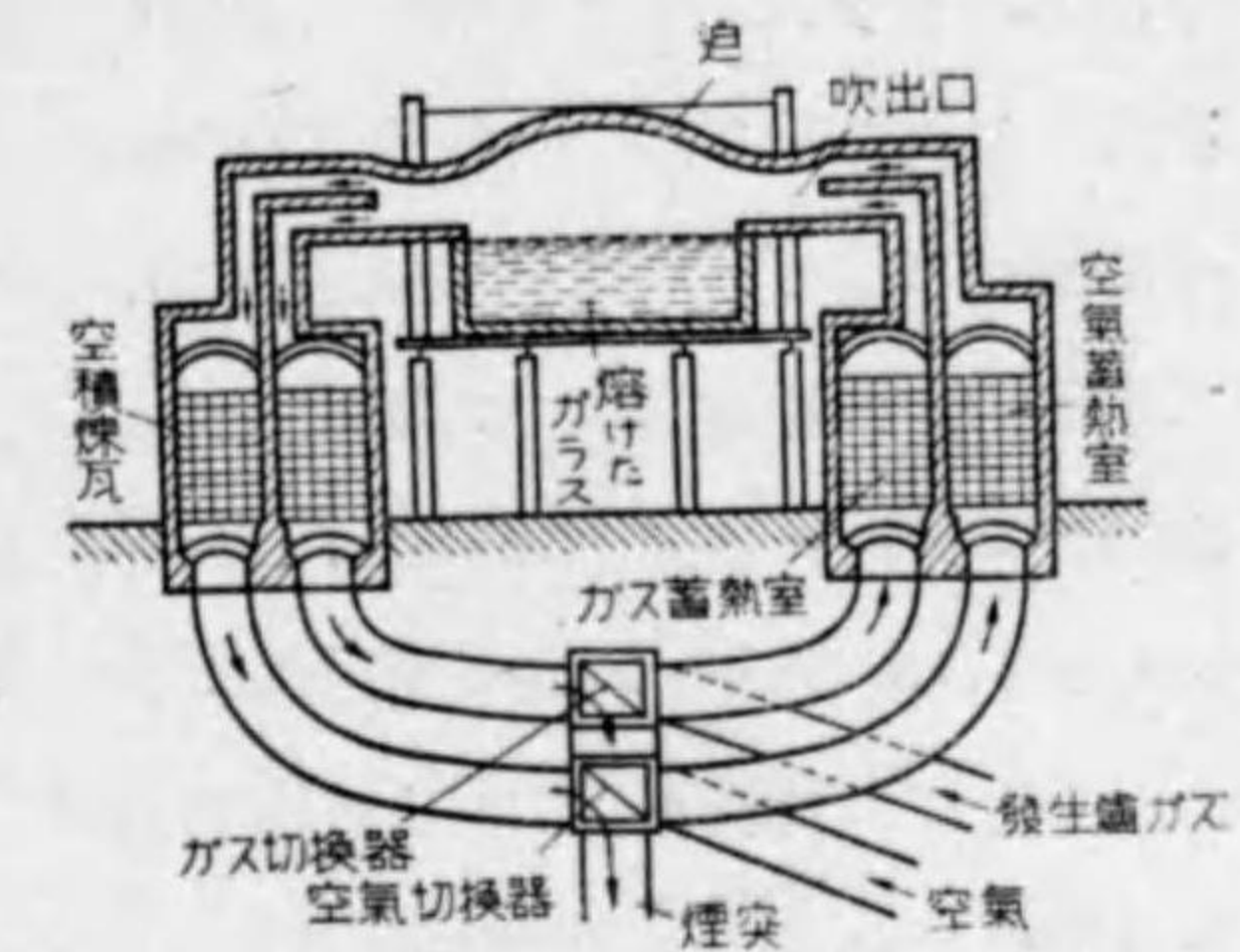
原料を粉碎調合し、熔融を助ける爲に屑ガラスを混合して耐火粘土製のろつぼ又は耐火煉瓦の槽窯に入れて熔融する。この時炭酸ソーダ、石灰石等は珪酸に依つて分解されて炭酸ガスを發生する。次に上皮の浮滓を去り

1)  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{SiO}_2 + \text{C} = 2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 + 2\text{SO}_2\uparrow + \text{CO}_2\uparrow$

溫度を下げて適度の粘度になつた時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、曇ガラス等の大量生産に用ゐるものである。耐火煉瓦で築いた巨大なブールの如きタンクの一端から原料とガラスの破片を絶えず装入する



第54圖 槽窯 (蓄熱室附)

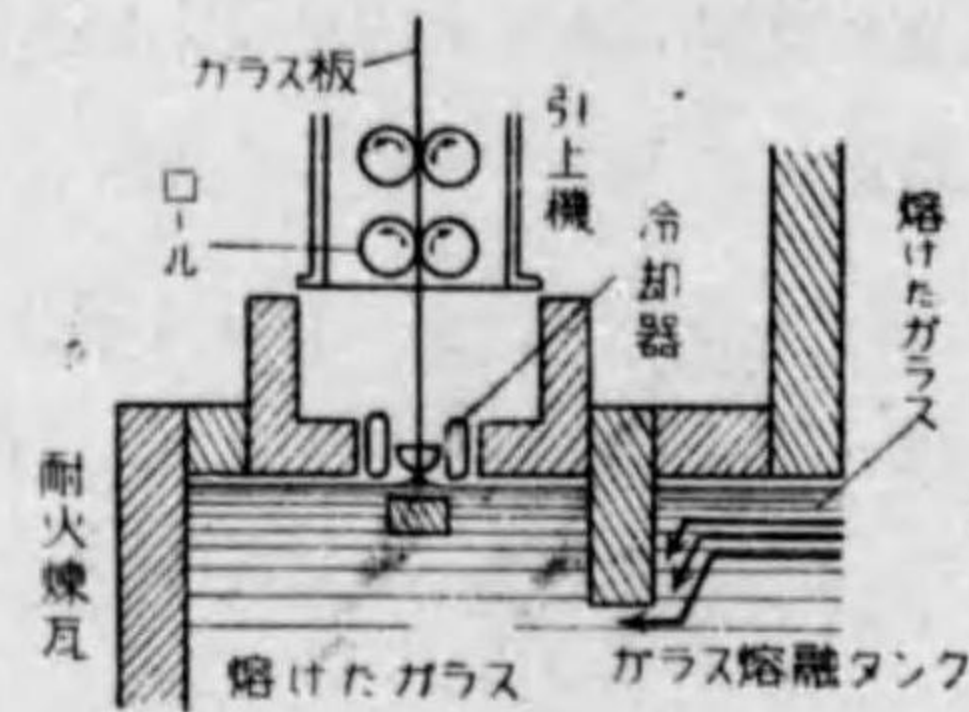
と、これが熔けてタンク他端に流れて行くから、この場所で直接ガラス板を引上げ、或は汲み出して製曇機に送る。第54圖は槽窯の横断面であつて、燃料經濟をはかるためにタンクの左右には蓄熱室 (Regenerator) が設けてある。發生爐ガス (燃料) と空氣は右方蓄熱室を経て豫熱され、タンクの側上から吹出して燃焼し、焰はタンク内のガラスの表面を甜めて 1400°C 位に熱し、タンクを横ぎり、左方の蓄熱室に廢熱を與へて煙突に出る。20~30分後にガス切換器と空氣切換器を 90°C 回轉した位置に切换へてガス、空氣、廢氣の流れを今迄と反對の方向に送る。

#### 6. ガラス製品

(1) ガラス曇 ガラス曇其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)。しかしビール曇其他の曇類を多數大規模に製造する場合には製曇機を用ゐる。製曇機は自動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、壓縮空気で膨らませて成形するもので、オーエンス式 (Owens machine)、オニール式 (O'Neill machine) 等がある。



(2) **板ガラス**<sup>1)</sup> 昔は手吹で大圓筒を吹き、これを切り開いて造つてゐ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) が行はれたが、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



第55圖 板ガラス製造装置

のホルバーン式 (Colburn), フルコー式 (Fourcault), ピッツバーグ式 (Pittsburgh) など行はれてゐる。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、その上方で切断するのである。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箇所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箇所のガラス板の両縁のところに鐵製の割目のある椀 (Bowl) を置く。

(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合せて造る。ガラスが破損しても断片が飛散しないやうに安全にしたものである。

(4) **強化ガラス** 高温のガラスを急激に冷却してガラスに特別の内部組織を持たせたもので、衝撃に對して非常に強く安全である。

(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剥れて模様を生ずる。

1) 我國は世界第1の板ガラス生産國であり、その消費も世界第1である。

(8) **艶消しガラス** ガラスの面に角のある砂粒を強く吹きつけて艶消しにする。また弗化水素を用ゐ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へて造る。色ガラスの主なものあげると次の如くである。

(1) **青色ガラス** 酸化コバルトが最も廣く用ゐられる。

(2) **緑色ガラス** 酸化クロム、酸化ウラン (綠黃の螢光を興へる)。

(3) **黄色ガラス** 硫化カドミウム、硫黄、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) **黒色ガラス** 二酸化マンガ又は酸化コバルトを30%以上加へる。

(7) **乳白ガラス** 氷晶石、螢石、酸化錫、長石等の乳濁劑を用ゐる。

(8) **赤色ガラス** ガラスに微量の鹽化金を加へ、加熱熔融後これを冷却すると黄色となり、之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、酸化セレン等も用ゐられる。

## 第2節 陶磁器及び瑛瑯鐵器

### 1. 陶磁器製造の要領

(1) 粘土に長石と珪石の粉末を加へて水で捏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出来る。これが素焼又は締焼<sup>しめやき</sup>である。(3) 次に長石、珪石、粘土、石灰石、炭酸アルカリ、礬砂等を調合したものに水を加へて泥状となした釉藥<sup>いろやく</sup>をかけて窯で焼くと(本焼又は釉焼), 釉藥がガラス状に熔けて

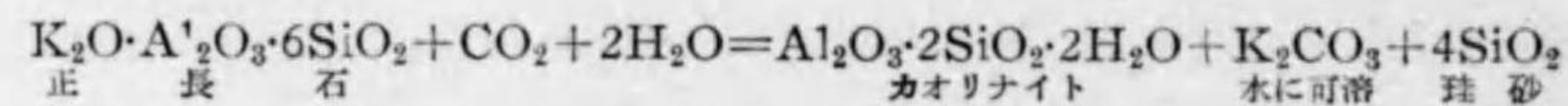


素地の面が光澤のある層でおほはれる。(4) 着色、繪付けなどの**裝飾**を行ふにはガラスの場合と同様な着色剤を用ゐ、素焼にゑがいて後に釉薬を施すか(下繪)、又は釉薬を施した上にゑがいて焼付ける(上繪)。

## 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、水で捏ねて任意の形を與へることの出来る**可塑性原料**(Plastic material)である。尾張、美濃、三河地方の**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甚だ有名である。

粘土の本質をなす礦物を**カオリナイト**(Kaolinite)と稱し、殆ど純粋なカオリナイトから成る粘土を**カオリン**(Kaolin)<sup>1)</sup>、**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依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ゐるから熔融點が低く、従つて熔融劑として働く**融劑原料**(Flux)であつて、焼成に依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、素地に透明性を與へるものである。尙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**脱粘原料**(Aplastic material)であつて、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収縮を緩和して形がゆがんだり龜裂を生じ

1) カオリンは古く支那の高嶺(Koiling)で発見されたので斯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)とも云はれる。

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之を粉碎したものを**シャモット**(Chamotte)又は**焼粉**と稱し、脱粘原料として耐火粘土に混じ、生成耐火物の焼成収縮を少くするために用ゐられる。

## 3. 陶磁器の成形法

(1) **轆轤法** ろくろの上に**坏土**(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ゐて形をつくる。

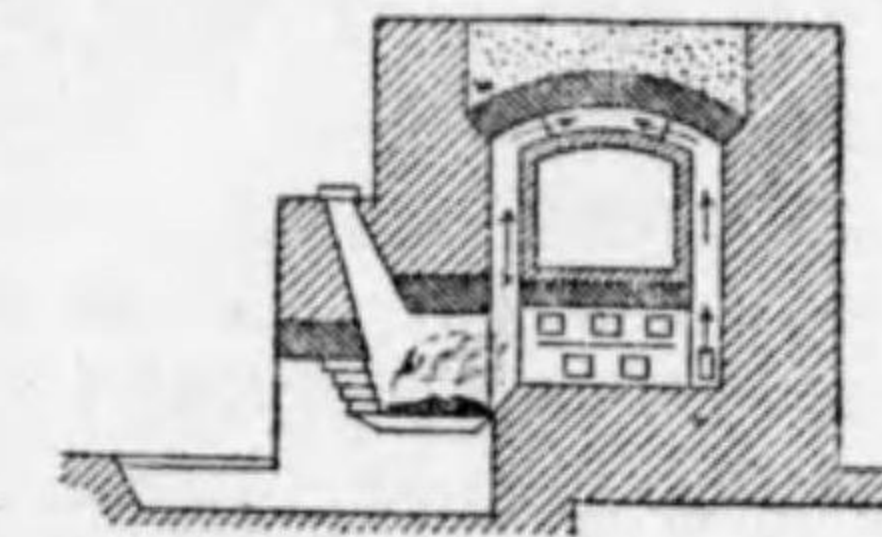
(2) **模型法** 木型、素焼型、石膏型等に坏土をあてゝ成形する。

(3) **鑄込法** コーヒー茶碗のや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はせた後、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型から離して焼成する。

(4) **押壓法** 煉瓦等を造るには坏土を型に入れて水壓、打撃等に依つて押し堅めたり、或はところてんのやうに押し出して針金で切る。

## 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如くである。



第56圖 マッフル窯

(1) **マッフル窯**(Muffle kiln) 素地に火焰が觸れるのを避ける爲に耐火物の壁を

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ゐずに**匣鉢**

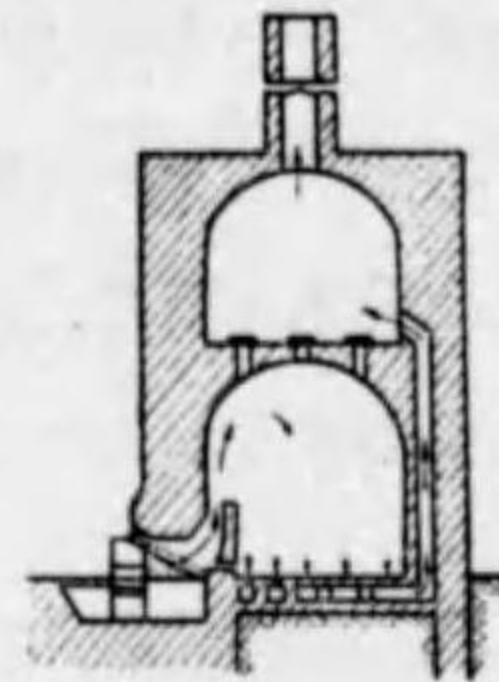


に入れて積み重ねて焼く。

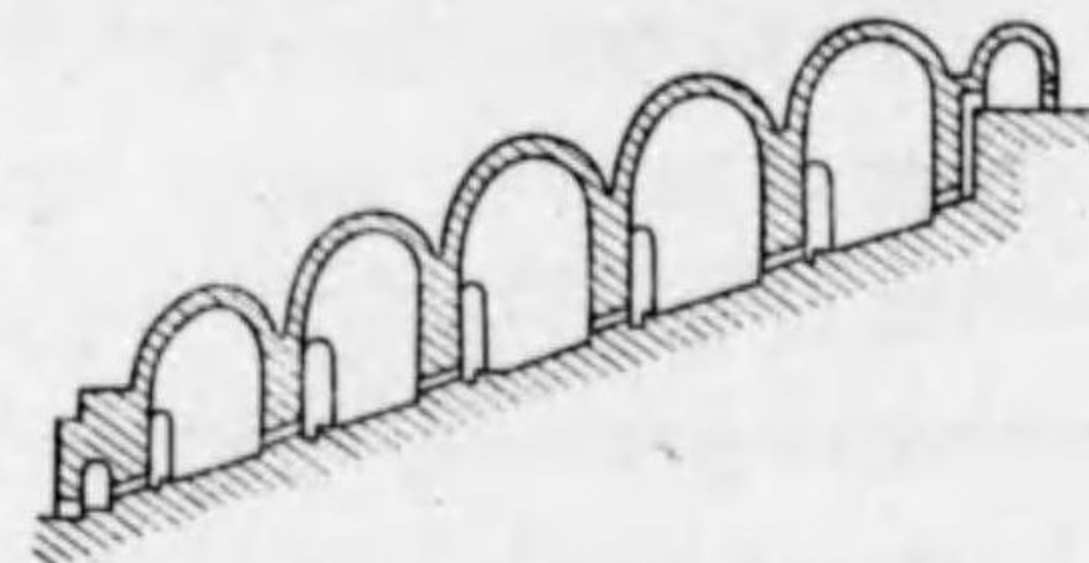
(2) 倒焰式窯 (Down draught kiln) 火焰が窯の天井から反射して倒さに垂直に下り床下に抜けて出るもの。これは均一な火度を得るに理想的な窯で普通の単一窯は多く倒焰式につくる。

(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國で廣く用ゐる。

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

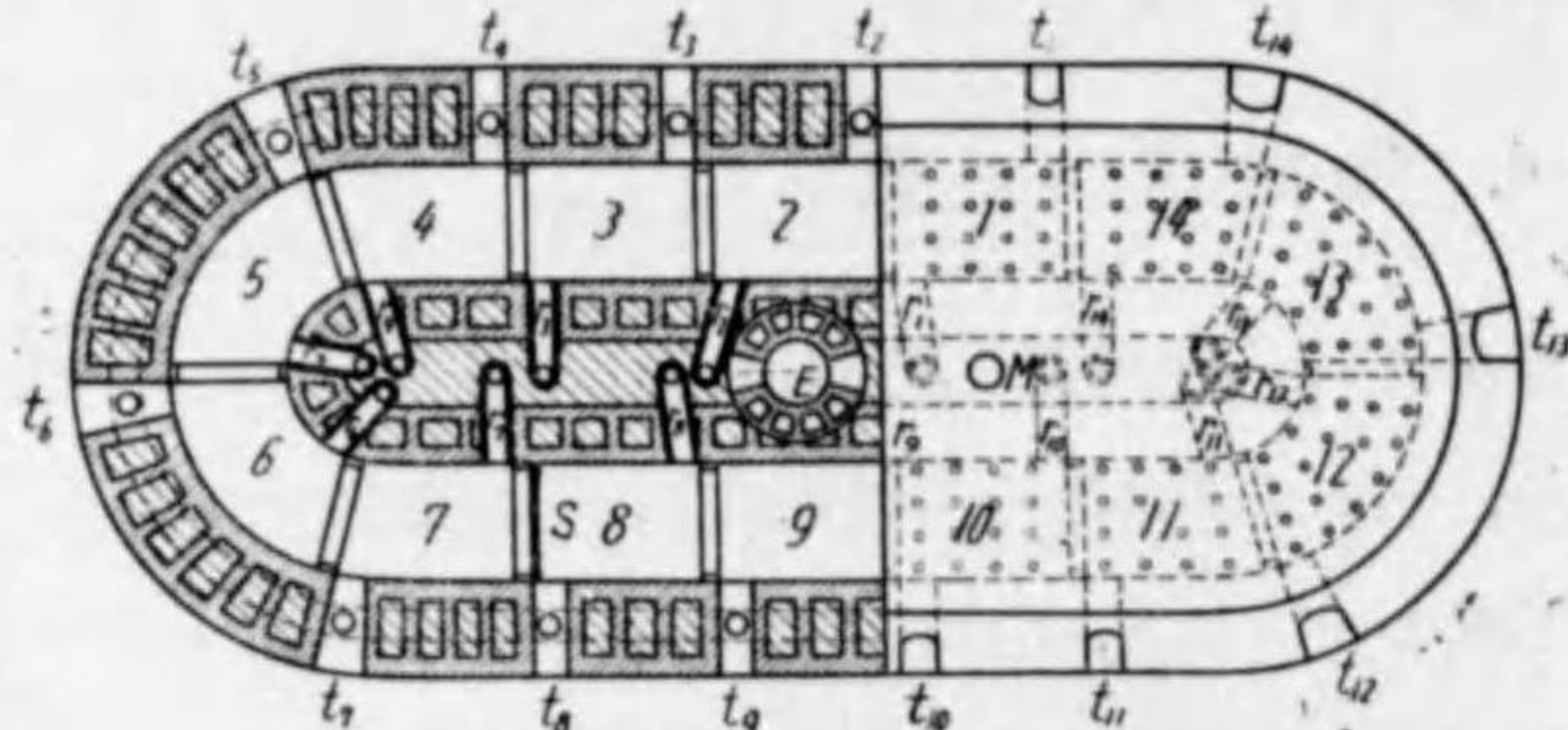


第57圖 倒焰式二階窯



第58圖 登窯

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 個の連続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、後方は煙突に連絡出来るやうになつてゐる。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、其他の室には品物があつて戸口tが締めてあり8と7の境に鐵板または



第59圖 輪窯 (左半は断面, 説明本文)

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へ、極めて低温となつて7からt7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繼續する。輪窯は連続式の蓄熱式の窯と見做すことが出来、品物とガスとの熱交換が完全に行はれるから非常に熱經濟が良いのである。

(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、冷却を受けるや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之を判然と分類することは困難であるが近來は次のやうな分類法が行はれてゐる。

- 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) 炻器……耐酸炻器等
- 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°	緻密, 硬質, 純白 打てば清音を發す	瀬戸, 九谷, 義齒 化學磁器, 磁子等
		本焼約 1400°		
炻器	磁器と略同じ 但鐵分を含む	單焼成法 約 1300°	磁器に近いが有色 食鹽釉(次頁註1)	常滑焼, 備前焼 耐酸陶器, 土管等
陶器	稍不純な粘土 其他	稀焼約 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 マジョリカ等
硬質陶器	珪石を主とす 磁土, 長石	稀焼約 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	單焼成法 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、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、強熱に耐へ、窯爐の築造に重要なものである。主なものをあげると次のやうなものがある。

(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へて可塑を興へ成形、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ゐる蠟石粘土（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、少量の石灰を加へ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。高温で幾らか膨脹氣味であるから爐の天井、アーチ、ガス氣密を要する箇所等に都合がよい。酸性冶金爐、コークス爐、ガス爐等に用ゐられる。

(4) **マグネシア煉瓦** マグネサイト（主成分  $\text{MgCO}_3$ ）を原料として造る。マグネシア（ $\text{MgO}$ ）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ゐる。

(5) **礬土煉瓦** ボーキサイト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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の熔融點は  $2000^\circ\text{C}$ 、**ムライト**（Mullite） $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  の熔融點は  $1880^\circ\text{C}$  である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に対する  $\text{SiO}_2$  の割合を増すと熔融點は下り、更に鹽基類を加へると熔融點は著しく低くなる。

## 7. 琺瑯鐵器

琺瑯鐵器は鐵板で造つた器物に不透明な釉藥をかけ、 $900^\circ\text{C}$  位に熱して

前頁 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觸れ、表面に長石質の薄い釉を生成する。これを食鹽釉といふ。

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ゐる。

**琺瑯釉** これは陶磁器の釉に類したものである。琺瑯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。何れも珪石、長石、螢石（ $\text{CaF}_2$ 、不透明性を興へる乳濁原料）、礬砂、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へてボールミルで粉碎して泥漿（スリップ）にして用ゐる。尙下釉には**密着劑**として少量の酸化コバルト、酸化ニッケル等が用ゐられ、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ゐられる。

**製造順序** 琺瑯鐵器を造るには(1) 先づ軟鋼板で所要の器物を造り、(2) これを  $700^\circ\text{C}$  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錆を取り（**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ひ、(6) 再び**上釉**を掛けて乾燥、焼付を行ふ。 成形→油焼→酸洗→アルカリ洗→上釉→下釉

**琺瑯銅器** 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。

**琺瑯金銀器** 勳章、メダル、高級七寶等は素地として金、銀を用ゐる。

**七寶** これは美術琺瑯の1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を造り、その模様の區劃の中に釉色釉（フリット）の粉末を充填して焼き、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、<sup>1)</sup>漆喰）といふ。セメントの主な種類をあげると次の

1) モルタルは多く煉瓦、石材等を接合する場合、漆喰は壁などに用ゐる時にいふ。



やうなものがある。

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依つて硬化する
- (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<sup>1)</sup> 鹽化マグネシウム溶液で練ると硬化する

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
- (6) アルミナセメント ボーキサイトと石灰石を用ゐて熔融して造る

III. 混合セメント 2種以上の混合に依つて得られるもの(多く水硬性)

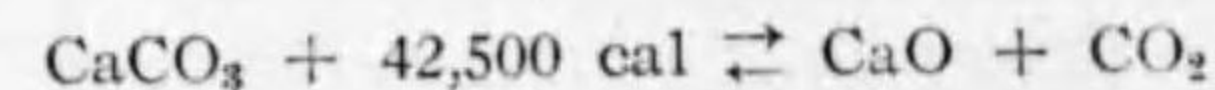
- (7) 高爐セメント セメント焼塊に鐵滓を加へて粉碎したもの
- (8) ソリヂチット 花崗岩等を焼いた物をセメント焼塊に加へ粉碎する

IV. 特殊セメント

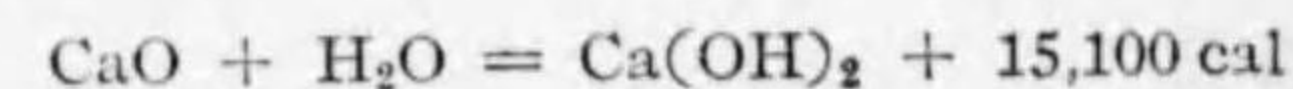
耐酸セメント (SiO<sub>2</sub> 等), 齒科用セメント (ZnO・ZnSO<sub>4</sub> 等)

## 2. 石灰

石灰石を窯に入れて強熱すると生石灰となる。

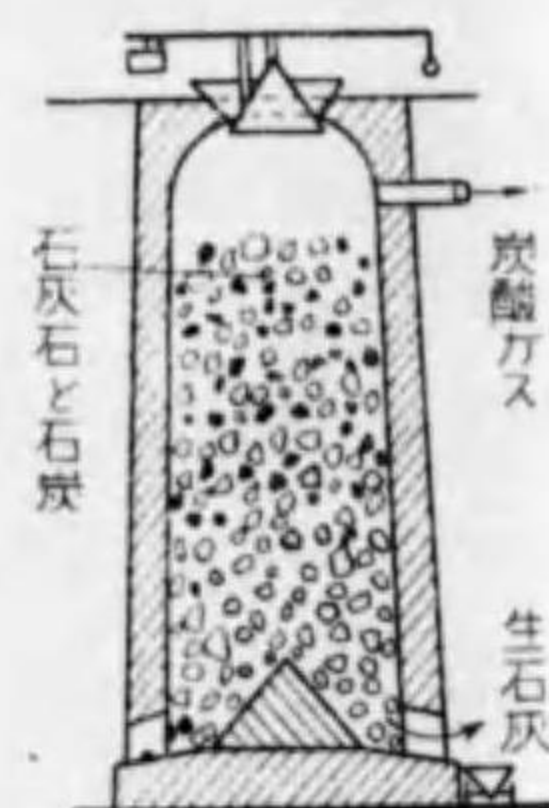


生石灰に適當の水を加へると激しく發熱して白色粉末の消石灰となる。



(1) 石灰の原料 廣く産出する石灰石を用ゐるのが普通であるが、場合に依つては大理石、貝殻等

1) ソーレルセメントともいふ。硬化するのは MgO と MgCl<sub>2</sub> が結合してオキソクロライド 3MgO・MgCl<sub>2</sub>・10H<sub>2</sub>O を生成するに依る。人造石等に用ゐる。



第60圖 石灰窯

も用ゐられる。

(2) 石灰窯 普通は直立圓筒型の豎窯に石灰石とその 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ゐて加熱するガス窯や、回轉式の窯などが用ゐられる。

(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ゐられる。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。

(4) 漆喰 我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ゐるものである。また消石灰に 3~4 倍容積の砂を混じて水で捏ねて用ゐるモルタル漆喰もある。石灰漆喰が固化するのは空氣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ゐると、石灰の收縮と石膏の膨脹とが相殺して龜裂を生じ難い。尙漆喰にはマグネシア、石膏、セメントなども用ゐられる。

## 3. 石膏

(1) 燒石膏の製造 天然に産出する石膏(Gypsum) CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O、又は化學工場で副生する石膏<sup>2)</sup>を横置回轉圓筒に入れ周圍から間接に加熱して約

- 1) 野田稻吉氏の研究に依れば、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ふ。
- 2) 例へば人絹芒硝からの石膏(89頁下方)、磷酸製造の副生石膏(76頁上方)等。石膏はその儘でセメントに混合するためにも用ゐられる。



200°Cで焼成すると、結晶水の大部分を失つて**焼石膏** (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。<sup>1)</sup>石膏を 200° 以上餘り高温に熱すると焼過ぎて無水の硫酸カルシウム  $\text{CaSO}_4$  となり硬化性を失ふ。

(2) **焼石膏の用途** 焼石膏は、(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) **接合剤**として金属とガラス等の接合用、(4) その他**石膏塑像**などに用ゐられる。

#### 4. **ポルトランドセメント** (Portland cement)<sup>2)</sup>

**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**に砕いて混和し、(2) これを回轉窯に入れて1400°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 ( $\text{CaCO}_3$ ) と粘土 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) との反應に依つて生成する**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**するのは此等の化合物が水と作用して**水和物**を生成するためである。

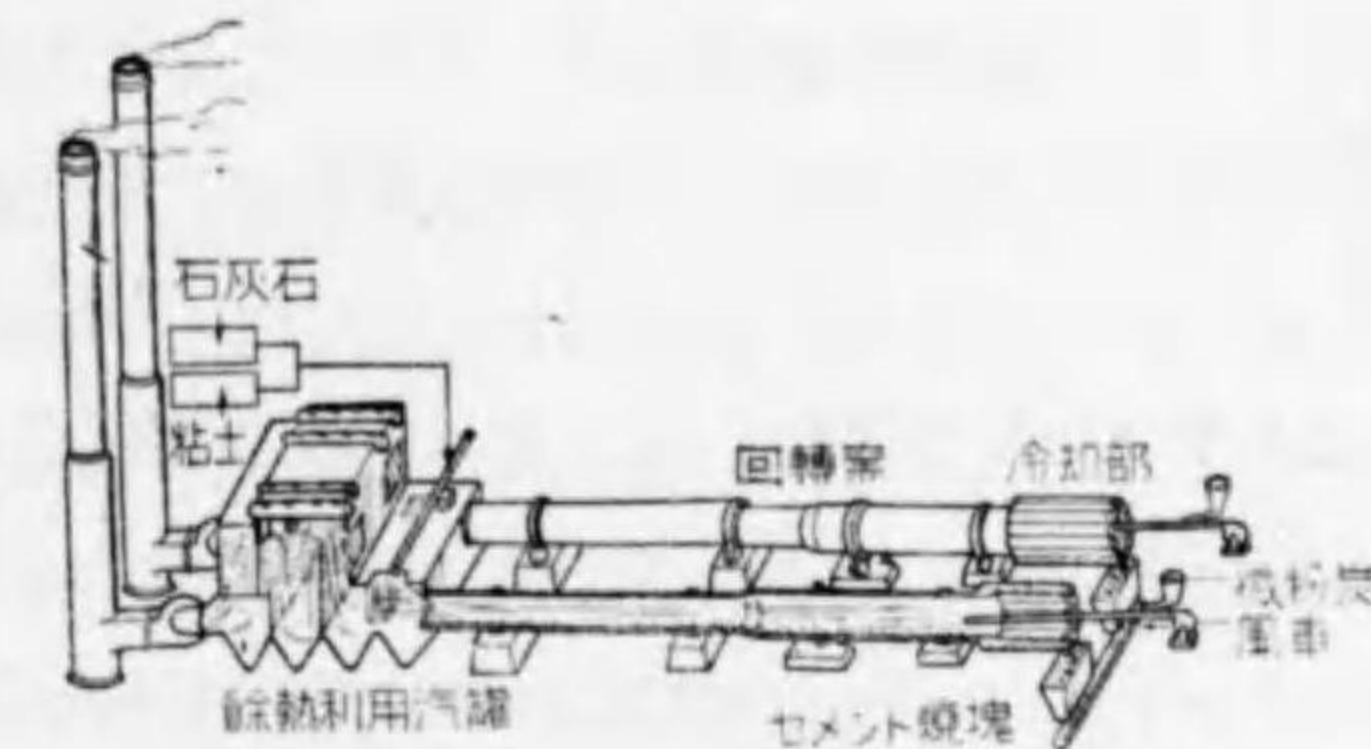
(1) **定義** 規格に示すポルトランドセメントの定義は次のやうである。  
「ポルトランドセメントは主成分として珪酸、礬土、**酸化鐵**<sup>3)</sup>及石灰を含有

- 1) 溶解度の比較的大なる  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  が溶けてその溶液から溶解度の比較的小なる  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  が析出して硬化する。
- 2) 西曆1824年英人アスピヂン (Joseph Aspdin) が發明したもので、其色がポルトランド石 (Portland stone) に似てゐたので斯く名づけられたのである。
- 3) **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鐵の燒鐵 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、砂鐵 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 等を少量添加して用ゐる。

する原料を適當の割合で充分に混和しこれを**殆ど熔融**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**<sup>1)</sup>を混和するのは差支ない。」

(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**では多量の水を用ゐる原料の粉碎、調合等を泥狀 (しるこ狀) で行ひ、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<sup>2)</sup>した後調合して微粉碎を行ひこれを回轉窯に送入する。

**粉碎** 石灰石の粗碎等には旋動粉碎機などが用ゐられるが、調合原料や焼塊などの微粉碎には専ら**チューブミル**が用ゐられる(14頁)。セメントの製造に於ては微粉碎が



第61圖 セメント製造の鳥瞰圖

最も重要である。セメント生成の反應は固體と固體との反應であり、セメント硬化の反應は固體と液體 (水) との反應であるから其等の固體は微粉であるほど反應が迅速に且つ完全に行はれるのである。

**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へ、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

- 1) **石膏**はセメントの凝結性を緩和する。石膏を加へないと水で練る時すぐに固まつて仕事が出来ない。普通は焼塊を粉碎する時に 2~3% の石膏を加へる。
- 2) 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。



粉炭を空気で吹込んで燃焼させると石灰石が炭酸ガスを発生して粘土と化合し、半ば熔けかつて小石状の焼塊となつて回轉窯の下部冷却部に達し、菊花状に取付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) 出来得る限り高温 (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にである。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、これを利用して汽罐を焚き發電を行へば粉碎機その他工場運轉に必要な全部の動力を得て尙餘剰を生ずるのである。尙廢氣を煙突に出す前にコットレル電氣收塵器に依つて收塵を行ひ、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したりする。

(3) **セメントの硬化** セメントに水を混合すると先づ固まり (之を凝結 Setting といふ)、次にその強度を次第に増して硬くなる (之を硬化 Hardening といふ)。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  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$  となるなどして堅硬な結晶組織を形成するものと考へられる。

(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ふことに依つて得られるものである。即ち (1) 原料を精選して其配合を分析的精密さで厳格に行ひ、(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ふのである。(5) 而して (1) 及び (2) を満足させるには濕式法で行ふのが便利である。

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短期間に極めて大なる強度を發揮することである。例へ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。このやうなセメントを短期高強度セメントと稱し土木、軍事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,  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 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 ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  其他) より成るものである。アルミナセメントは短期高強度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、施工後數時間にして大なる負荷に堪へ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<sup>1)</sup>を水に觸れさせて急冷すると輕石状の粒狀物となる。これを水碎鑛滓といふ。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へ少量の石膏などを混ぜて微粉に碎いた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 ( $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含む) を粘土の代用として用ゐ、こ



第62圖 高爐セメント

れに石灰石を配合してセメント焼塊を造り、これに水碎鑛滓を加へて高爐

1) 高爐鑛滓は大體  $\text{CaO}$  45~50%,  $\text{SiO}_2$  30~35%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  15% の組成を有し、徐冷したものは堅硬鑛滓と稱して碎石となして砂利の代用などにする。



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、燒塊を造る量が少なくてすむから燃料の節約となり甚だ經濟的である。

### 7. 鑛滓煉瓦

水碎鑛滓に生石灰または消石灰を 10~20% 加へ、粉碎しながら適量の水を加へて捏ね、型に入れて煉瓦狀に成形する。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 氣壓、160~170°C の水蒸氣を直接吹込んで 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燒塊に 25% 位加へ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鋪裝等に用ゐられる。

## 第9章

## 冶 金

### 第1節 採鑛及び冶金總論

#### 1. 鑛 床

有用な鑛物が地殼の或る部分に濃集してゐて、經濟的に採掘することが出来るものを鑛床といふ。

**金屬鑛床の成因** 金屬鑛床の成因に就ては次のやうに考へられてゐる。地球内部の岩漿が地表の近くに進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、金屬類は熔融狀で残される。之が火成岩の内部に浸入し、或は岩石の割目に浸入し、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出来る。此鑛床は狀況に依つては水、炭酸ガス等の作用に依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. 採鑛及び採鑛

**採 鑛** 鑛床を探索するには次のやうな手段に依る。

- (1) 地形と地質の調査を行ふ。
- (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) 磁石を用ゐ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) 岩石の密度の差に依る重力作用の差異を利用して鑛床を調べる。
- (10) 地中で火藥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依つて地質構造を判斷する(彈性波探鑛法)。

**探鑛** 探鑛を行ふには普通は坑道を開き、電力、壓縮空氣、火藥その他各種の進歩した機械を用ゐて探掘する。尙鑛床が淺ければ地表から探掘する。例へば撫順炭鑛の露天掘がこの例である。

### 3. 鑛石の種類

金屬の鑛石は鑛物が生成する時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。

多くの金屬は酸素又は硫黃と化合し易いので、**酸化物**又は**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依つて分類して見ると次の如くである。

- (1) **自然金屬** 化合力の小さい金屬が遊離して産出するもの。金、白金、その他稀に銀、水銀、銅等。
- (2) **砂鑛** 金、錫石、磁鐵鑛などのや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依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の鑛石である。銅、鉛、亞鉛、鐵等の硫化鑛が代表的のものである。
- (5) **其他** 硫化鑛、酸化鑛等が地表の近くで變化して**碳酸鑛**、**珪酸鑛**

等を生ずることがある。

第8表 重要鑛石表

鑛石鑛物名	組成	金屬含有量%	備考	
金鑛(自然金)	Au	Au 95.0	石英と伴ふ	
銀鑛(自然銀)	Ag	Ag 95.0	石英、斑銅鑛と伴ふ	
輝銀鑛	Ag <sub>2</sub> S	Ag 87.1	自然金、黃銅鑛、石英と伴ふ	
銅鑛	自然銅	Cu 95.0	金、黃鐵鑛等と伴ふ	
	赤銅鑛	Cu <sub>2</sub> O	Cu 88.8	自然銅、孔雀石と伴ふ
	輝銅鑛	Cu <sub>2</sub> S	Cu 79.8	斑銅鑛に伴ふ
	斑銅鑛	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	Cu 55.5	自然銀、黃銅鑛と伴ふ
	黃銅鑛	CuFeS <sub>2</sub>	Cu 34.5	黃鐵鑛、石英等と伴ふ
砒銅鑛	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	Cu 48.3	黃鐵鑛等と伴ふ	
鐵鑛	赤鐵鑛	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe 70.0	磁鐵鑛、黃銅鑛と伴ふ
	磁鐵鑛	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe 72.4	磁性強し、方解石、赤鐵鑛と伴ふ
	褐鐵鑛	2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Fe 59.8	赤鐵鑛を伴ふ
	菱鐵鑛	FeCO <sub>3</sub>	Fe 48.3	鹽酸を加へるとCO <sub>2</sub> を發す
硫化鐵鑛	黃鐵鑛	FeS <sub>2</sub>	Fe46.6 853.4	立方體の結晶
	磁硫鐵鑛	FeS	Fe60.4 839.6	磁性を有す
クロム鑛(クロム鐵鑛)	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 52~58	磁鐵鑛に類す	
亞鉛鑛	閃亞鉛鑛	ZnS	Zn 67.0	黒色のものは(Zn, Fe)S
	菱亞鉛鑛	ZnCO <sub>3</sub>	Zn 52.1	HClに依りCO <sub>2</sub> を生ず
	異極鑛(カラミン)	Zn <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ·SiO <sub>3</sub>	Zn 54.2	HClでコロイド状となる
鉛鑛	方鉛鑛	PbS	Pb 86.6	閃亞鉛鑛、黃銅鑛と伴ふ
	白鉛鑛	PbCO <sub>3</sub>	Pb 77.5	HClに依りCO <sub>2</sub> を生ず
錫鑛(錫石)	SnO <sub>2</sub>	Sn 78.6	黃鐵鑛等と伴ふ	
アルミニウム鑛(ボーキサイト)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Al 39.1		



主要な金属鑛石を表示すると前頁第8表の如くである。

#### 4. 選 鑛

採掘した鑛石から無用な岩石(脈石)を除いて有用鑛石の品位を高め、或は有用鑛物の種類を分別する操作を**選鑛**(Ore dressing)といふ。選鑛を行ふには各鑛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) **淘汰法** 比重の差を利用して軽い物を水で流し、重い物を沈める。
- (3) **磁力選鑛法** 磁性の有無を利用して、磁鐵鑛、クロム鐵鑛等の磁性のあるものを電磁石で分離する。
- (4) **浮游選鑛法** 浮游力の差を利用して水面に浮かせて分離する。例へば硫化鑛の粉末に微量の油(樟腦油等)を加へて水中に投げ下方から空気を吹込むと硫化鑛は氣泡に附着して水面に浮び岩石類は沈む。

#### 5. 冶 金

鑛石を製鍊して粗金属を造り、またこれから純金属や合金などを造つて金属材料となす仕事を**冶金**(Metallurgy)といふ。

鑛石から金属を製鍊するには鑛石の種類に応じてそれぞれ適切な方法をとる。**金属製鍊の要領**は次の如くである。

- (1) **自然金属** 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** 自然金属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** 化合してゐる硫黄を空気で燃焼させ亞硫酸ガスとして追

出して金属を遊離させ、またこの時金属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) **輕金属** アルミニウム、マグネシウム等の輕金属は酸素など、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出来ない。これらは鑛石を溶かして**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** 珪石質の鑛脈中に自然金として浸染してゐるもの。
- (2) **砂金** 岩石が風化して流下し、或處で沈澱したもの。
- (3) **含金銀硫化鑛石** 硫化鑛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** 金鑛を銅の製鍊所に送つて銅鑛と共に処理する。また鉛鑛と共に製鍊することもある。この方法は金鑛のみを製鍊するよりも有利であるから最も多く行はれる。

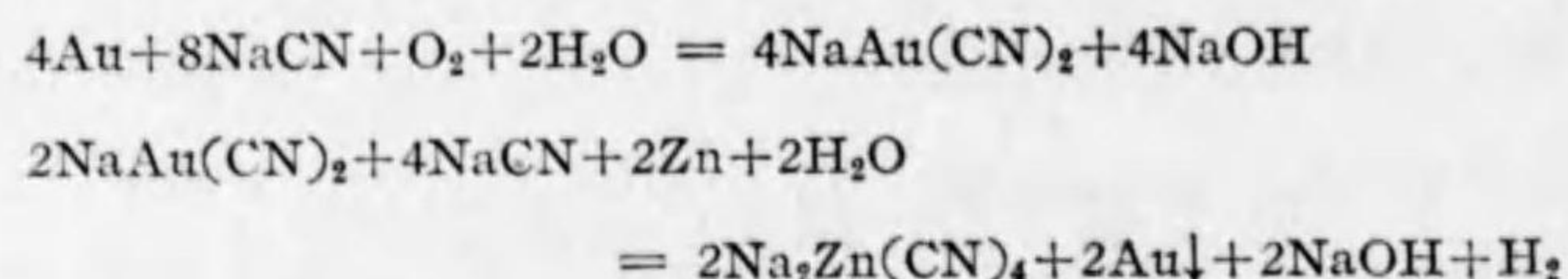
(2) **混汞法** これは水銀を用ゐて金をアマルガムとして鑛石から溶し出す方法であつて肉眼で金が見える位の鑛石を處理するのである。これに依つて粗粒の金を採收しその残りから青化法に依つて微細の金を取る。

混汞法を行ふには淘汰法で採集した砂鑛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之を皮または布袋に



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来た泥水は沈降法に依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 混汞法で処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ふと金は青化金ソーダとなつて溶ける。此溶液に亜鉛片を入れると金が沈澱する。



(4) 鹽化法 硫化鑛に含まれてゐ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。

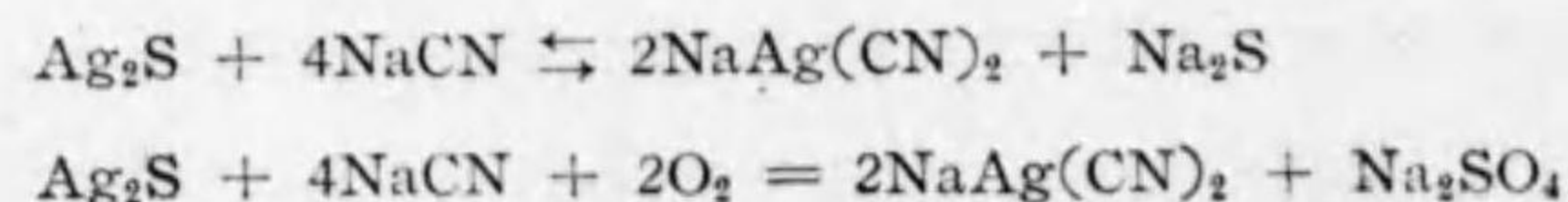
## 2. 銀の冶金

銀鑛 銀は輝銀鑛 ( $\text{Ag}_2\text{S}$ )、自然銀等として産出する。而して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法の何れかを行ふ。

(1) 乾式法 銅又は鉛の製鍊所に送り銅鑛又は鉛鑛と共に処理する。

(2) 青化法 青化ソーダを用ゐ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、亜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はれる。



## 3. 水銀の冶金

水銀は辰砂 ( $\text{HgS}$ ) に空気を送つて焼き、このとき出て来る水銀の蒸氣を凝縮させて採る。

## 第3節 銅の冶金<sup>1)</sup>

### 1. 銅鑛石並びに選鑛

銅の鑛石 我國で最も重要なものは次の2種である。

(1) 黄銅鑛 ( $\text{CuFeS}_2$  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、日立その他我國に廣く産出する。

選鑛 銅鑛は選鑛に依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ゐる。これに依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ずることが出来て甚だ有利となつた。

### 2. 銅製鍊の要領

(1) 鑛石にコークスをまぜ、更に融劑として石灰石、金銀鑛(多量の珪酸を含む)等をまぜて爐鑛爐に入れ、下から空氣と微粉炭を吹込んで強熱すると、硫化鐵其他の不純物は酸化され融劑と化合して鑛となり、また亞硫酸

1) 我國の銅産額は20年前には世界第2位であつたが其後産額が餘り増加せず現今は第6位に下つた。近年我國の銅の需要が著しく増加し、消費量の約<sup>1)</sup>/<sub>2</sub>は輸入に仰がねばならぬ状況にある。



ガス等を含む煙となつて逃れ、銅分は硫化銅の儘で**鍍**になる。鍍と鍍を爐から流し出すと鍍は上層、鍍は下層となる。

(2) 次に鍍を轉爐に入れ、下部から空気を吹込むと硫黄分は亞硫酸ガスとなつて逃れ、粗銅が出来る。

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

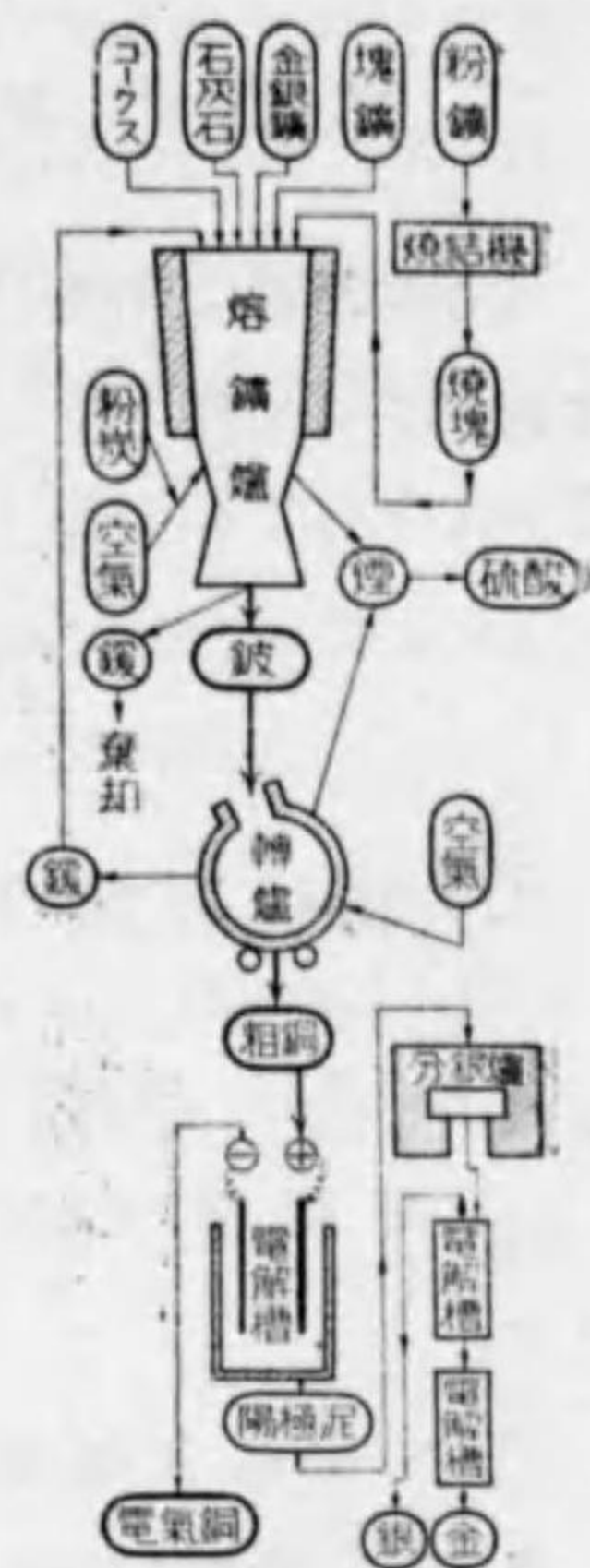
(4) 鑛石中の**金銀**は粗銅に含まれて来て、電解精鍊の時に泥狀物となつて沈澱するから、これを集めて金銀を回収する。

### 3. 粗銅の製法

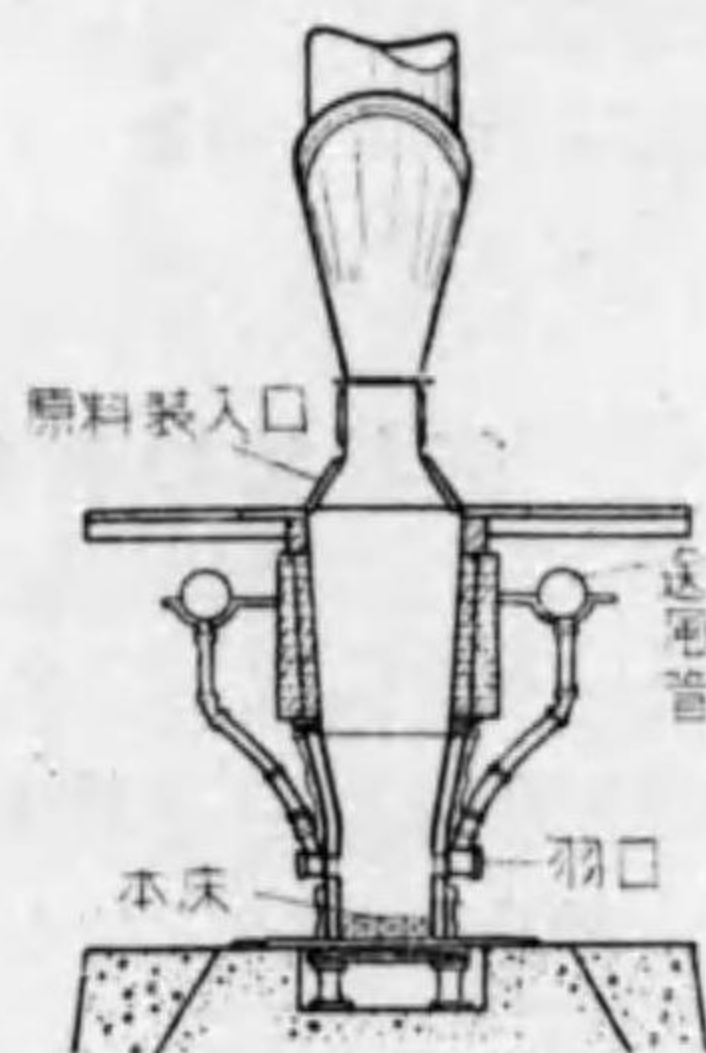
粗銅を造るには(1)先づ熔鑛爐で鍍を造り、(2)次で轉爐で粗銅を得る。

(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と微粉炭を吹込む。

**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



第63圖 銅製鍊工程



第64圖 熔鑛爐

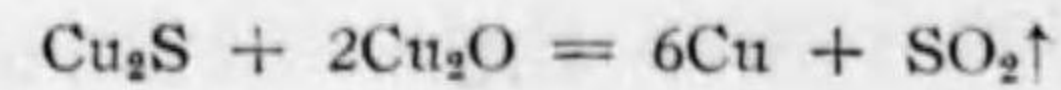
を多量に送る),その他轉爐から出る鍍等の**繰返物**などを調合して熔鑛爐に装入する。装入物割合の一例は塊鑛 26%, 粉鑛 6%, 燒結鑛 35%, 繰返物 20%, 融劑 13%で、燃料は装入物量に對してコークス 3%, 羽口微粉炭 4%である。

**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。此等の珪酸鹽は鍍を形成し、銅と殘部の鐵分は硫化物のまゝ鍍となつて鍍と共に爐から流出して前床に溜まる。前床では、鍍と鍍は比重の差で分離し、鍍は沈下して鍍は上層に浮ぶ。鍍は大體  $x\text{Cu}_2\text{S} \cdot y\text{FeS}$  なる成分を持ち、足尾の例では Cu43%, Fe27%, S23%, Zn1%, Pb1%, Au0.2 g/t, Ag 36 g/t である。鍍の主成分は  $\text{SiO}_2$  と FeO で少量の CaO を含む。鍍を利用して煉瓦、セメントなどを造ることが出来るが、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時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来る亞硫酸ガスと共にベターゼンの塔式(51頁)で硫酸の製造を行ひ且つ煙害を防止する。

(2) **轉爐製銅** 鍍から粗銅をつくるには普通には轉爐で行ふ。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、若しくは縦型の德利狀のものを用ひ、内面に耐火瓦を張り外部は鐵板で包む。この轉爐に熔融した鍍を入れて空気を吹込むと酸化作用のために温度が昇り、F、S は FeO となつて爐壁又は添加する珪酸劑の  $\text{SiO}_2$  化合して鍍を生ずるからこれを除去して  $\text{Cu}_2\text{S}$  を殘し、更に送風して  $\text{Cu}_2\text{S}$  を酸化させると直接 Cu と  $\text{SO}_2$  になり、或は一旦  $\text{Cu}_2\text{O}$  を生じて  $\text{Cu}_2\text{S}$  と反應して Cu と  $\text{SO}_2$  を生ずるのである。





轉爐で生ずる鍍は 2~5% の銅分を含んでゐるから熔鍍爐に戻す。

#### 4. 銅の電解精鍊

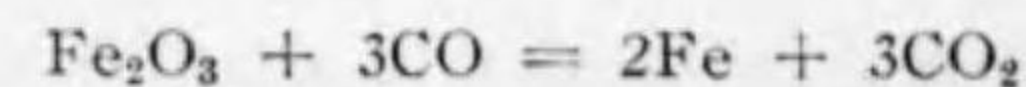
粗銅は銅の含有量が 98~99.5% であつて不純であるから電線等を造るに適しない。又粗銅の中に含まれてゐる金銀を回収する必要がある。此等のために粗銅は電解精鍊を行ふのである。それには粗銅を適當なる形に鑄造して陽極とし、陰極には電氣銅の薄板を用ゐて硫酸銅溶液中で電解する。金銀等は陽極泥 (Anode slime) となつて沈澱する。

**金銀の回収** 陽極泥を少量の鉛と共に熱して鉛の中に熔し、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之を掻き出しつゝ送風を續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。之を板狀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。金泥は硝酸で洗ひ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鍍、赤鐵鍍、磁鐵鍍等の鍍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づかる。



製鐵を行ふには、熔鐵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鍍石、コークス及び石灰石を交互に装入し、爐の下部から熱空氣

を吹込むのである。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、鍍石中の不純物(珪酸、アルミナ等)は石灰と化合して鍍滓となつて熔鐵の上に浮ぶ。鍍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。鍍滓はセメント製造などに用ゐられ、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 鍍 石<sup>1)</sup>

鐵鍍石としては褐鐵鍍  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、赤鐵鍍  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、磁鐵鍍  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、菱鐵鍍  $\text{FeCO}_3$  等がある。鐵鍍石は多くの場合熔鐵爐に送る前に一旦焙燒するのがよい。焙燒を行ふと水分、炭酸ガス、硫黄等<sup>2)</sup>が追出され、また緻密な磁鐵鍍は多孔質となつて還元の容易な状態となる。又品位の低い赤鐵鍍等を富鍍とするにはコークス爐ガスなどを用ゐて還元焙燒<sup>3)</sup>を行ひ磁鐵鍍となして磁力選鍍を行へばよい。

尙砂鐵 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、硫酸製造の副生物燒鍍 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 等も製鐵原料となる。

#### 3. 熔 鐵 爐

熔鐵爐の大きさは直徑 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。熱風は圓繞管から支管に依つて各羽口に送られる。鍍滓口は熔けた鍍滓を出

1) 我國では鐵鍍石の産出が少いから支那などから原鍍を輸入して製鐵を行つてゐる。またマレーその他南方の鐵鍍資源も極めて有用である。

2) 菱鐵鍍の焙燒の時:  $4\text{FeCO}_3 + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{CO}_2\uparrow$

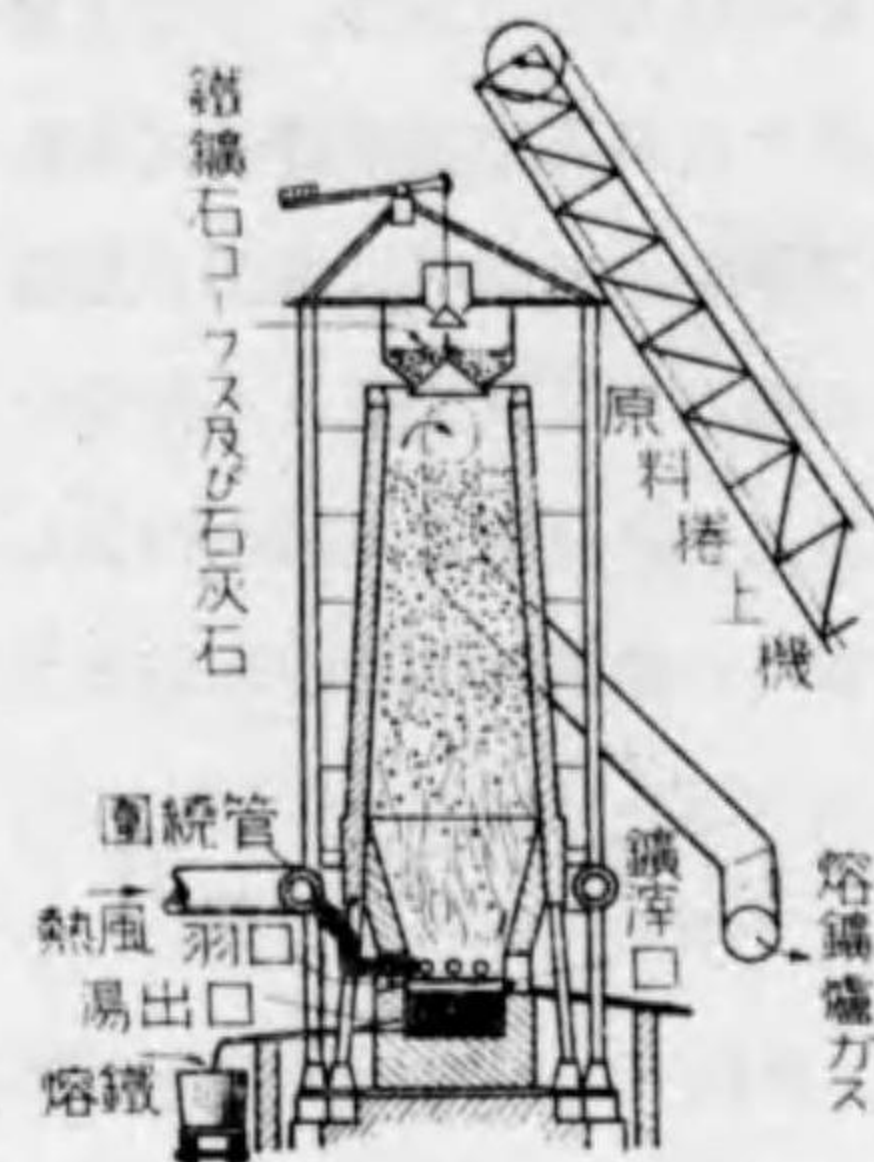
3) 還元焙燒:  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$

滿洲鞍山の昭和製鋼所では従來還元焙燒及び磁力選鍍を行つてゐたが最近にはこの方法に依らず浮遊選鍍法に依り一層富鍍となすことが出来るやうになつた。



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銑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に對して大體鐵鑛石2t, コークス1t, 石灰石0.4t位の割合であるが, 普通は尙この外に適量のマンガン鑛を加へる。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。



第65圖 熔鑛爐

#### 4. 製鐵作業

大規模の製鐵所に於て鉄鋼一貫作業を行ふには次の6大作業を行ふ。

(1) **熔鑛作業** 熔鑛爐を用ゐて鐵鑛石, 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。副生物は鑛滓と熔鑛爐ガスとである。熔鑛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。

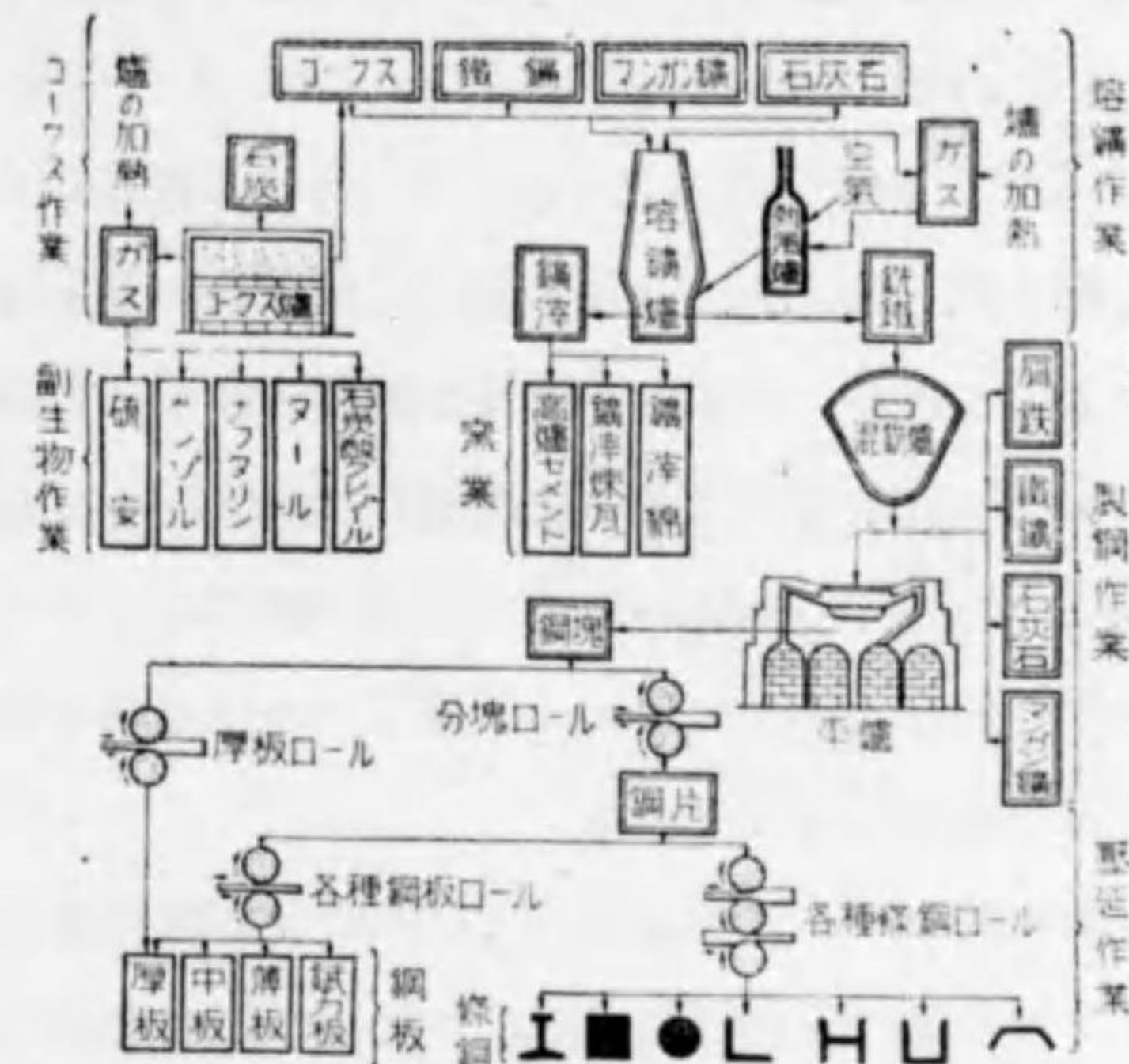
(2) **製鋼作業** 熔鑛爐から出る熔銑は一旦混銑爐に貯へ, 質を均一優良ならしめて製鋼原料とする。製鋼作業に於ては鉄鐵を原料とし, 副原料として屑鐵, 石灰, マンガン鑛, 鐵鑛等を必要に応じて用ゐ, 平爐または轉爐で製鋼し, 鑄型に鑄込んで鋼塊にする。

(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ゐ, また副生アンモニアは硫酸となし, 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, その多くのものは染料會社等に賣却して染料にする。

(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。



第66圖 製鐵所作業系統圖

要するに製鐵所は綜合大化學工場の一つと考へることが出来る。

#### 5. 銑 鐵

銑鐵 (Pig iron) は熔鑛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はれる。銑鐵は鋼の原料として重要である。

銑鐵の中で質が硬くて脆く, 鋸で削ることが出来ないものを白銑鐵 (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。白銑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,



鋸で削れるものを**鼠鉄** (Grey pig iron) と稱し、断面が鼠色で、黒鉛の結晶が地鉄の間に介在してゐる。鼠鉄は鑄物用とし又鋼の原料とする。この2種の鉄は冷却速度や含有成分の相違等に依つて生ずるものであつて、冶金技術者は何れでも欲するものを造るのである。

6. 鋼

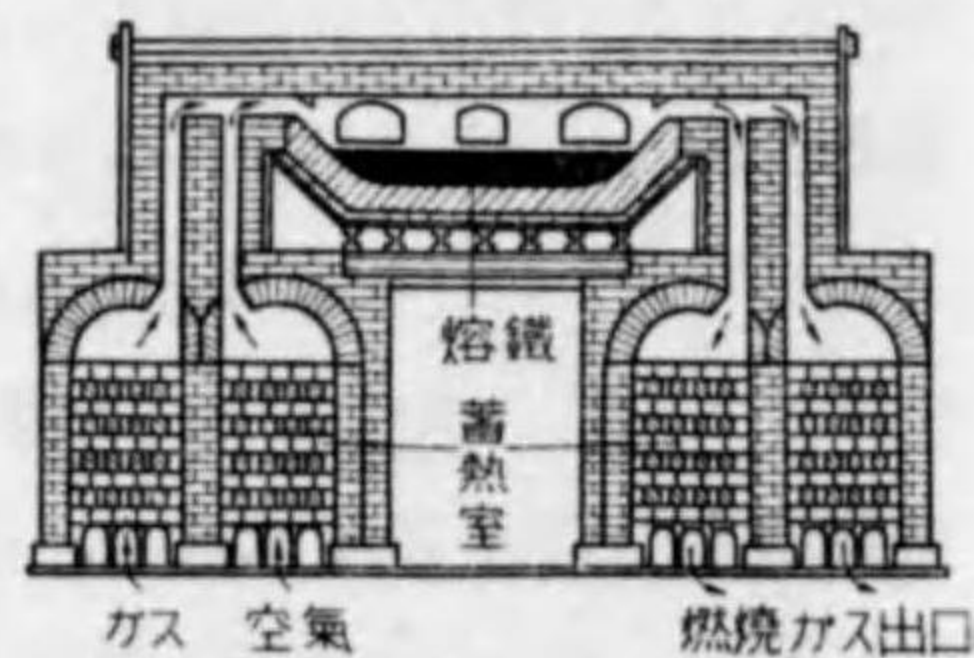
**總説** 鋼 (Steel) は鉄から炭素の一部を除去して1.7%以下としたものである。鉄を平爐又は轉爐で溶かして不純物を除くと鋼が得られる。鋼は炭素含有量及び**熱處理** (加熱温度と冷却速度の加減) に依つて、硬さ、強さ、弾性等の物理的性質を隨意に變ずることが出來、艦船、橋梁、建築等の材料を始め、レール、兵器、バネ、又物その他日用の諸器具に至る迄百般の用途に用ゐられる。

また鋼にニッケル、クロム、マンガン等を加へると、更に異つた性質の有用な金属材料が得られる。これらを**特殊鋼**または合金鋼といふ。

**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)坩堝法の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) ともいふ。燃料を要するが優良な鋼が得られるので我國では殆ど全部平爐法を行つてゐる。燃料としては發生爐ガス、コークス爐ガス、熔鑛爐ガス等を使用する。

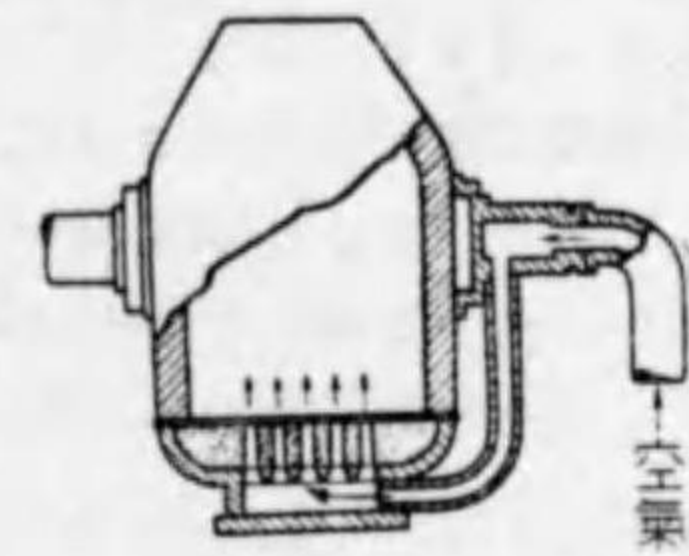
平爐の爐床及び爐壁には珪石煉瓦及び珪砂を用ゐたもの (**酸性平爐**) と、マグネサイト煉瓦及びドロマイトを用ゐたもの (**鹽基性平爐**) とある。



第 67 圖 平 爐

製鋼を行ふには鉄を平爐に入れ、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** 石灰を用ゐない**酸性法** (ベッセマ法 Bessemer process) と、石灰を用ゐる**鹽基性法** (トーマス法) とある。熔鉄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鋼滓となし、或は石灰を用ゐる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。又鹽基性法に依り含磷鉄を製鋼すれば**トーマス磷肥**が副生される。(77頁)



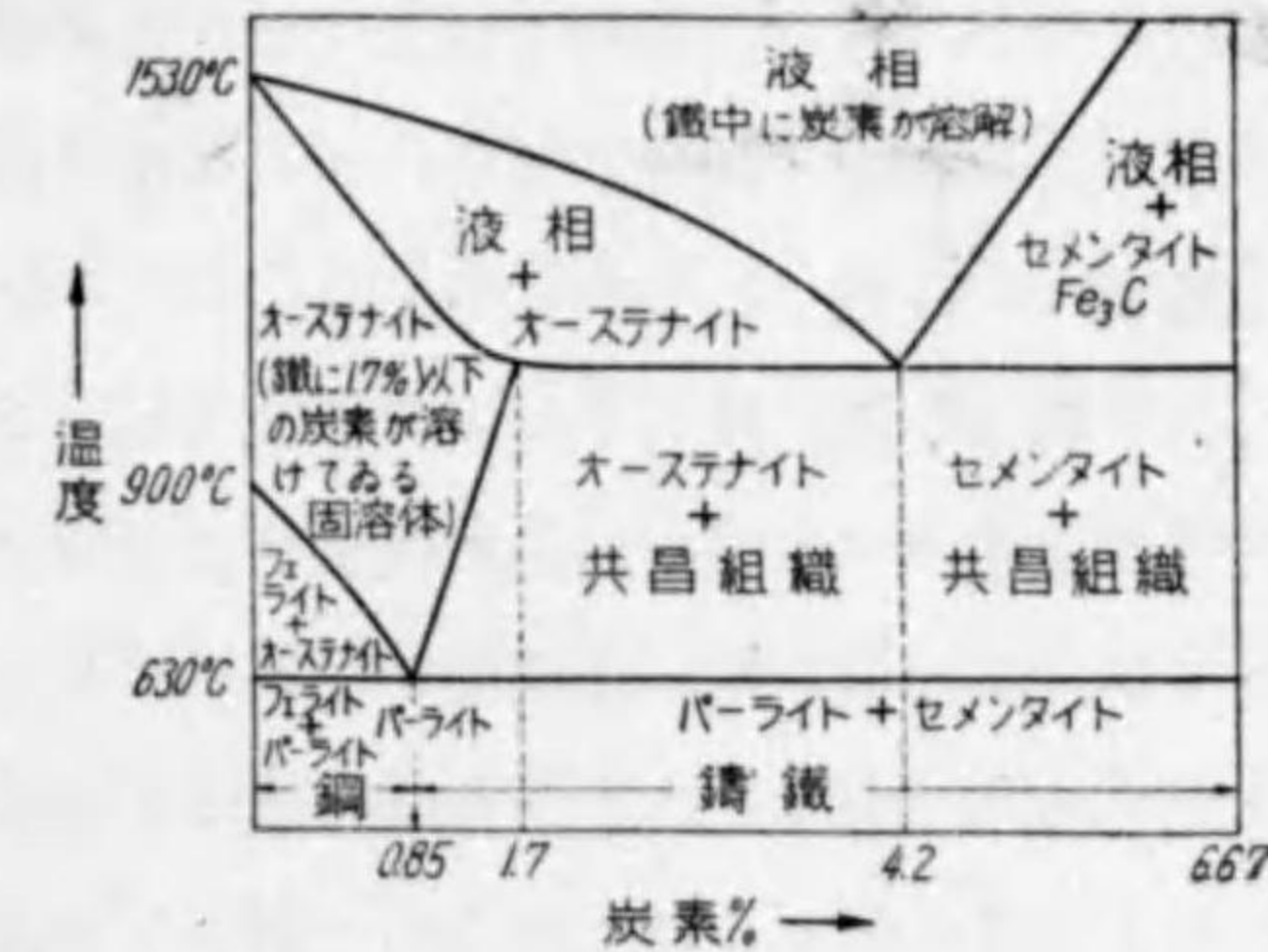
第 68 圖 轉 爐

(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はれる。

(4) **坩堝製鋼法** るつぽで加熱熔融して造る製鋼法で、特別優秀なる双物鋼、軍器材料等の製造に行はれる。

**鋼の熱處理** 金屬は熱處理を行ふと**内部組織**が變化して性質が種々に變る。熱處理は、(1) 焼鈍、(2) 焼入、(3) 焼戻 の3つに分けられる。

(1) **焼鈍** 或温度 (800~900°C) まで加熱して徐冷すること。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



第 69 圖 鐵-炭素系の状態圖

1) 金屬の組織、状態圖等に関しては 139~141 頁を参照せよ。



行はれる。

(2) 焼入 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。鋼を焼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変化する第1段階で、針状組織を有する。

(3) 焼戻 鋼は焼入したまま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変化し、硬度は幾分減少するが靱性を増加する。これを鋼の焼戻といふ。トルースタイトは微細なるセメントイト ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) 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 位で焼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、構造用材料に最も適するものとなる。焼入、焼戻をなしてソルバイト組織を得ることを狭義に熱処理と稱し、また調質とも稱してゐる。ソルバイト組織は分離したセメント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つてゐるものである。

## 第5節 亜鉛、鉛、錫

### 1. 亜鉛

総説 亜鉛はトタン板、諸種の合金等に用ゐられ、又亜鉛華等の顔料製造に用ゐられる。亜鉛を造るには閃亜鉛礦 ( $\text{ZnS}$ ) を焼いて酸化亜鉛となし、之を粉炭で還元するか、又は硫酸に溶かして電解して造る。

亜鉛の製造 (1) 多く乾式で行ふが、(2) 湿式 (電解法) も行はれる。

(1) 乾式法 鑛石をマッフル爐で酸化焙焼して酸化亜鉛となし、發生する亜硫酸ガスは硫酸製造に利用する。次に酸化亜鉛に無煙炭の粉末を加へて耐火粘土製の水平圓筒型レトルトに入れ、之を約 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) 湿式法 (電解法) 酸化亜鉛を硫酸に溶し、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

総説 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ゐられ、又鉛白、鉛丹等の顔料の製造に用ゐられる。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 ( $\text{PbS}$ ) を焼いて一酸化鉛 ( $\text{PbO}$ ) 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  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  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、黄銅礦などゝ随伴し常に多少の金銀を含むものである。依つて鉛の製鍊に於ては金銀を副生する。採掘した鑛石は普通に浮游選鑛を行つて亜鉛礦、黄鐵礦などを分離して方鉛礦を集める。

(2) 鉛の製鍊 先づ粉末鑛石に石灰石を混ぜて焼結して酸化鉛となし、次に銅製鍊の場合と同様な熔鑛爐を用ゐ、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気を送つて粗鉛を製する。此等の作業は銅製鍊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來る。粗鉛の精製法には乾式法もあるが、我國では多く電解法が行はれてゐる。電解液は珪弗化水素酸鉛の溶液であつて次のやうにして調製する。即ち 17.5% の弗化水素溶液に石英の粉末を加へて飽和させ、



得られる珪弗化水素酸の溶液に鉛を溶解して用ゐる。この溶液を用ゐて粗



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、灰吹法で分銀を行ひ、更に金銀を分離する。(126頁)

### 3. 錫

錫は錫石 ( $\text{SnO}_2$ ) 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馬來、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出来る。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**クロム鐵鐵** ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ ) を原料として(1) 先づ酸化クロム  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を製出し、(2) 次にこれを**電氣爐**に依り炭素で還元するか、(3) 又は**テルミット法**に依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溶液を電解して析出させることも出来る。これは**クロムメッキ**に應用する。

- 1) クロム鐵鐵から重クロム酸ソーダを造り(160頁)、これに硫黄を加へて熔融し水で浸出すれば酸化クロムが残留する。 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{S} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$
- 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 等の氧化物を還元するのに應用する。 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$

### 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鑛して鑛石のまま電池の製造、ガラスの脱色劑、着色劑、鐵鋼製造の脱酸、脱硫劑等として用ゐられる。又テルミット法に依り二酸化マンガンを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、軍事上極めて貴重な金屬であるが、世界のニッケルは殆ど大部分カナダに依存してゐる状態に甚だ遺憾である。ニッケル資源の探索とその獲得は我國現下の急務である。

**ニッケルの製鍊** 含ニッケル磁硫鐵鑛を銅製鍊と同様に熔鑛爐と轉爐で製鍊して銅とニッケルを含む**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  $\text{Cu}_2\text{S}$  を上層として分け、下層の**硫化ニッケル**  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  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  $43^\circ\text{C}$ ) を揮發させ、これを  $180^\circ\text{C}$  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) と稱する鑛石 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) を原料とし、(1) これを化學的に精製して純**アルミナ**を造り、(2)



これを熔融した氷晶石 (Cryolite,  $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ ) に溶かし、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条件

(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。

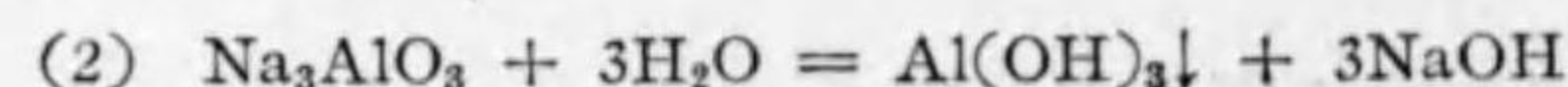
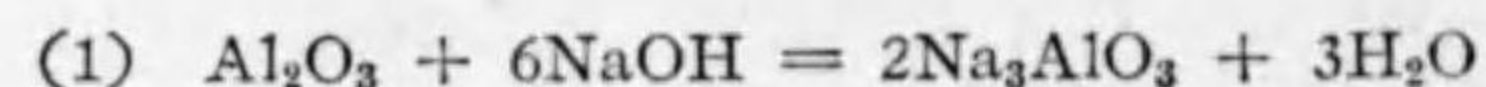
(2) 豊富なる電力の必要 アルミナを電解するとき製品 1t に付 25,000 キロワット時といふ大電力を消費する。これは化学工業中随一である。

(3) 其他 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) 最も廣く行はれてゐる方法であつて、

(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へると、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<sup>1)</sup> 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。



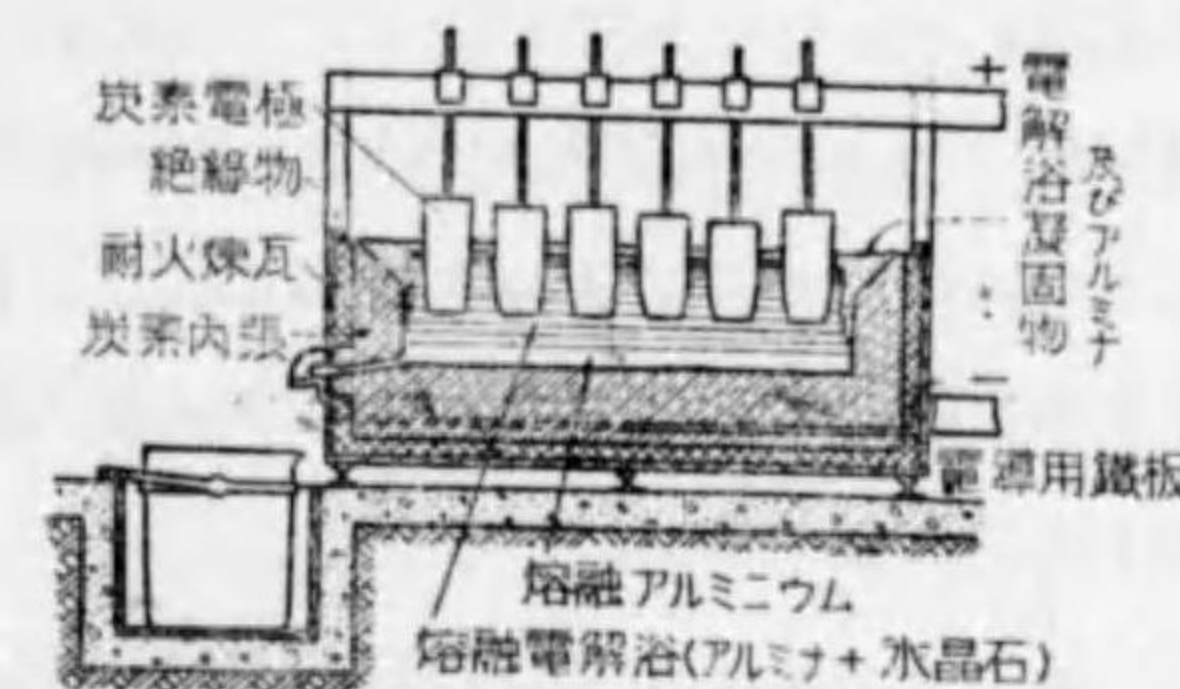
1)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  は普通は糊状の濾し難き沈澱である。 $\text{Al}(\text{OH})_3$  は両性物質であつて酸にも強アルカリにも溶け、微アルカリ性に於てのみ沈澱する。



## 4. アルミナの電解

炭素煉瓦で敷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 位の電源を用ひて  $1000^\circ\text{C}$  以上で電解すると陽極では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の O が放電すると同時に炭素極に作用して  $\text{CO}$  及び  $\text{CO}_2$  を生じ、陰極では Al が放電して熔融



第70圖 アルミニウム電解槽

状のアルミニウムを生ずるから之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如く進行して炭素極は盛に消費されて行くのである。



## 5. ボーキサイト以外の原料

我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ゐられるものを挙げると次のやうなものがある。

(1) 明礬石  $\text{K}_2\text{SO}_4\cdot\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$  朝鮮等に産する。硫酸で處理して硫酸カリを分離し、アルミナを製する。

(2) 礬土頁岩 ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 朝鮮、滿洲等に多量に産する。礬土頁岩にコークス、鐵礦等を加へて電氣爐で熔融し、 $\text{SiO}_2$  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へ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) 磷酸礬土鑛 (主として  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$  を含む) 北大東島等に産する。硫酸で分解した後アンモニアで處理してアルミナを製し硫酸安を副生する。

(4) 霞石 ( $3\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 9\text{SiO}_2$  の組成) 朝鮮に多量産する。石灰石と共に焙焼してアルカリ抽出を行ひ、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處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酸安を副生する。

## 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、焼夷彈等に用ゐられる。但し錆び易いのが缺點である。

**資源** マグネシウムは(1)岩鹽鑛床に産する鹽化物、(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 ( $\text{MgCO}_3$ ) 等を原料として電解法に依つて造られる。

**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。又ネグネシア ( $\text{MgO}$ ) を弗化物融劑に溶かして電解することも出来る。マグネシウムは  $600^\circ\text{C}$  位で減壓蒸溜して精製することが出来、之に依り品位 99.99% のものが得られる。

## 第8節 合金

### 1. 總説

2種以上の金屬を加へ合せて合金にすると屢々元の成分金屬の何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依つて性質が變化する工合は色々あるが、一般に就て見れば次の如くなる。

- (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、銀に銅を加へ、銅にマンガンを加へる等)
- (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) 時として韌性を増す。(特殊鋼、輕合金等の強靱な材料を得る)
- (6) 時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依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依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依つて變化を來たす。而して成分金屬間の親和力の大小に依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ゐる組織の場合には其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 成分金屬が分子状態で混合し、完全に溶解し合つて固溶體を造り、一樣な組織となつてゐる場合には總ての性質が著しく變化する。

(3) 化合 成分金屬が化合物を造る時は硬くて脆いものとなる。

また合金の組織は次のやうな物理的處理に依つて變化を來たし、従つて合金の性質が著しく變つて來る。

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

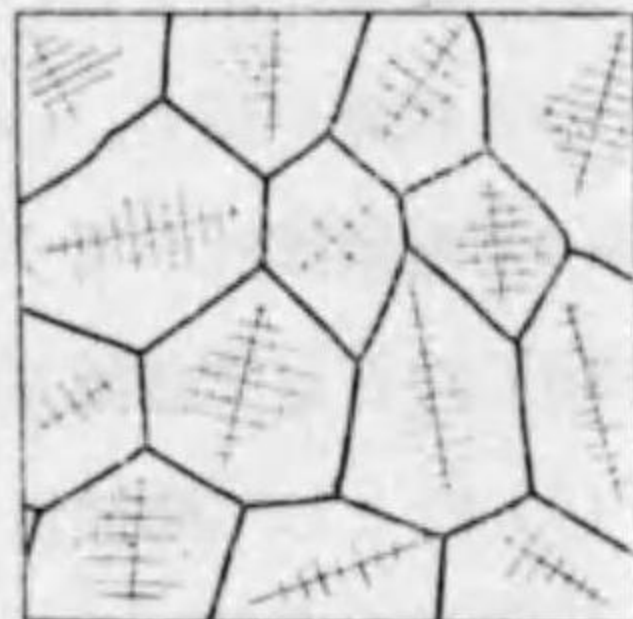
(2) 機械的加工 鍛錬、壓延、線引等の加工に依つて組織が變化する。

金相學 (Metallography) 金屬の組織、融點の變化、相律、その他金屬の物理的、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、化學的手段を用ゐて研究する。金屬の顯微鏡觀察を行ふ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。

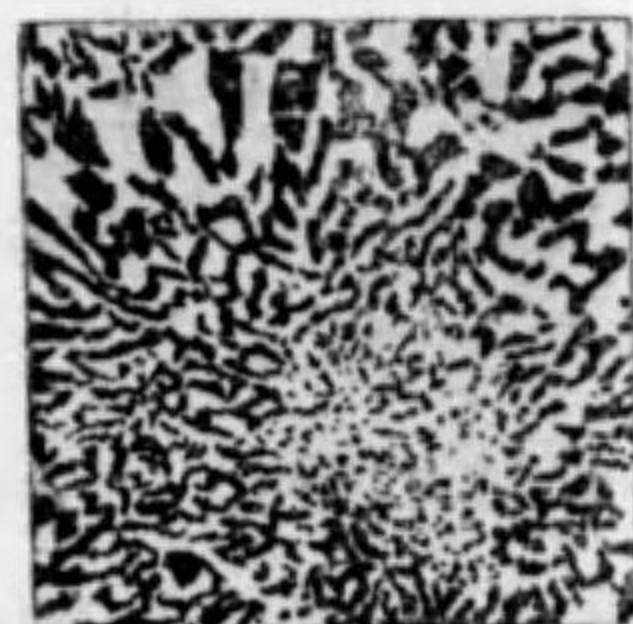
純金屬の顯微鏡組織 熔融金屬を冷却し凝固點に達すると結晶核を生じ、結晶が樹枝狀に發達し、枝が衝突して境界線を生じ、全體が網狀の多邊形組織即ち粒狀組織となる。此組織は合金の場合に特定の相が晶出する場合にも同様である。(第71圖参照)

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) 二種金屬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時と同様になる(氷と食鹽は全く溶け合はない)。合金の組成を次第に變化して之を横軸に取り、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晶出凝固する温度を共晶點 (Eutectic point) と稱し、この時晶出する一定混合物を共晶といふ。例へば第73圖に於て鉛87% アンチモン 13% の合金は共晶であつて



第71圖 結晶粒と境界線

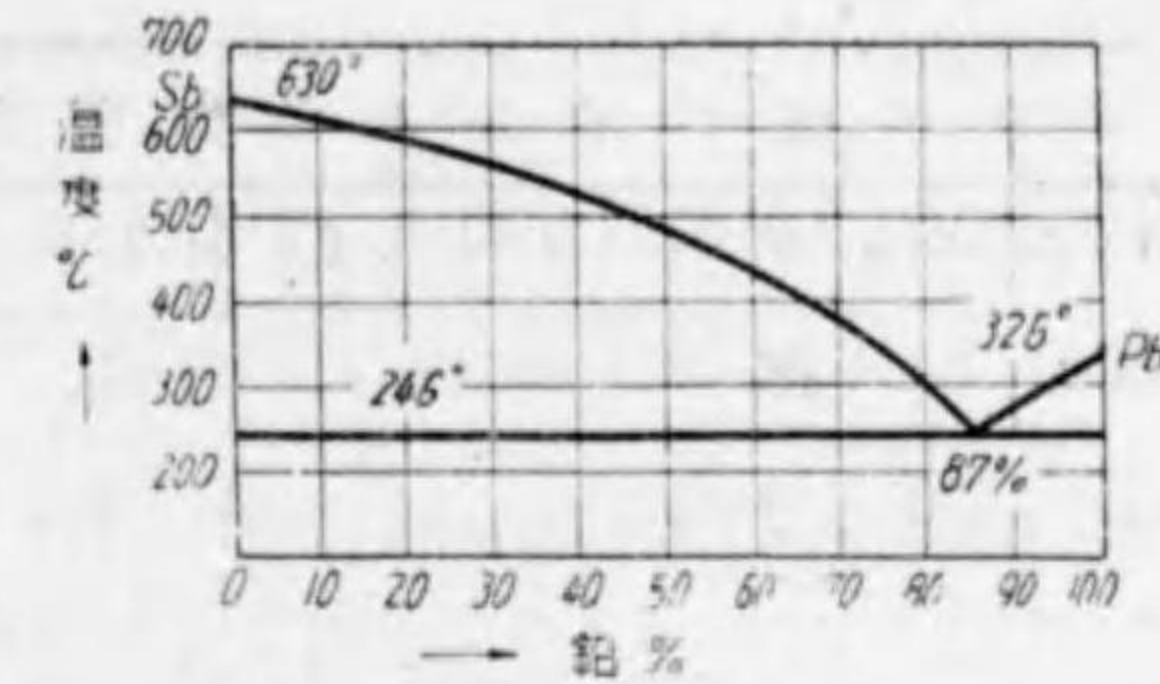


第72圖 鉛—錫合金の共晶

その共晶點は  $246^{\circ}\text{C}$  である。

(2) 二種金屬が完全に溶け合ふ場合 (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。而して此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) 二種金屬が互に一部分溶け合ふ場合 (Cu-Ag; Pb-Bi) 此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。(131頁, 69圖)



第73圖 鉛—アンチモン合金の狀態圖

#### 4. 主なる合金

主なる合金をあげると次頁第9表の如くである。但し本表には第1表(9頁)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節 鍍金

#### 1. 總説

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へる目的で盛に行はれてゐる。

#### 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。



第9表 合金の表 (9頁参照)

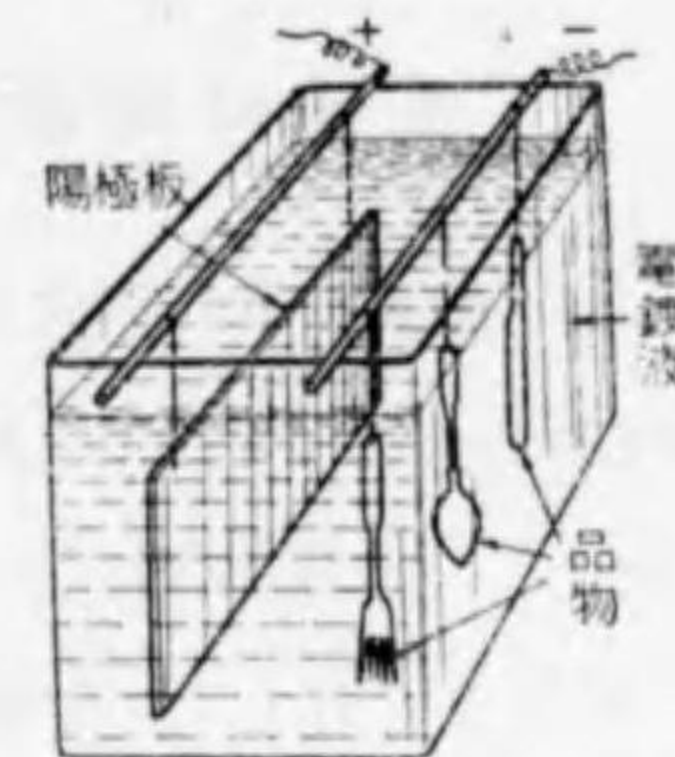
合金名稱	成分とその割合	特 性	用 途
トムバック	Cu 92~80, Zn 8~20	黄金色, 美觀	金ボタン用 金箔代用品
洋 銀	Cu 60, Zn 23, Ni 17	灰白色, 錆び難 い	器 具 装 飾 品
コンスタンタン	Cu 55~60, Ni 45~40	電気抵抗大 電熱効果大	高温計の熱電 對
マンガン	Cu 70~85, Mn 12~25, Ni 2~5	電気抵抗が大で 抵抗は温度に依 つて變化しない	精密器械用の 抵抗線
ニクロム	Ni 60, Cr 12, Fe 26, Mn 2	電気抵抗大で, 高温に耐へる	電 熱 器 用 の 抵 抗 線
バビット メタル	Sn 80~90, Cu 3~10 Sb 5~15	摩擦少く, 摩耗 少し	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
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SSD	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
MK磁石鋼	Ni 15~30, Al 7~15を含む鋼	強 磁 性	永久磁石
新KS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

## 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出来る。然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) と稱してゐる。

## 4. 電鍍の特長

電鍍の特長は次の如くである。(1) 鍍金面が美しいこと。(2) 高温處理を行ふ必要が無いこと。即ち融點の高い金属を低温で容易に鍍金することが出来る。(3) 鍍金層の厚さを容易に且つ精密に調節することが出来る。



第74圖 鍍金の仕方

## 5. 電鍍の要領

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

## 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錆や油類が附着してゐてはならない。又空氣の薄層が存すると鍍金が剥れ易い。故に鍍金を行ふ前に素地を清淨にする必要がある。即ち(1) 先づ砂吹, 金属線のブラシなどで荒磨し, (2) 次に本磨を行ひ, (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)之をよく水洗して電鍍液中に入れる。

又時としては素地金属を稀硫酸中に浸し、これを陰極として暫時電解を行ふと表面の酸化物は還元され、清淨の目的を達することが出来る。

鐵にニッケル鍍金を行ふ場合には結着力が充分でないために剥れ易い。この時先づ鐵に銅又は黄銅を鍍金し、次でニッケル鍍金を行ふ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へられる。

(2) 電鍍層の緻密度 メッキの厚さは 0.0001~0.01mm 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属の錯鹽を用ゐ、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へるか、又は鹽化金の溶液にアンモニアを加へ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 60~80°C で 0.1~1.0 amp/dm<sup>2</sup> の電流で電解する。陽極には純金板又は黒鉛を用ゐる。

(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。之を常温で、0.3 amp/dm<sup>2</sup> の電流で電解する。此場合に少量の二硫化炭素を加へ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、亜鉛などには電鍍し難い。銅鹽に青化ソーダを加へて銅の錯鹽  $\text{NaCu}(\text{CN})_2$  又は  $\text{Na}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$  を生成せしめて用ゐる。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ゐられる。

(4) 眞鍮メッキ これも結着力を増さしめるための中間層鍍に用ゐる。浴には銅及び亜鉛の混合青化鹽を用ゐる。

(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ゐ、浴中で重クロム酸を生成させる。電解に依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出来る。

(7) 鉛メッキ 硫酸に對する耐蝕性を附與させるために<sup>1)</sup>酸化鉛に弗化水素、硼酸、ゼラチン等を加へて電鍍液にする。

1) 鉛は普通には電鍍に依らずに鉛板を張つて鉛張りとして耐酸装置を造る。



## 第10章

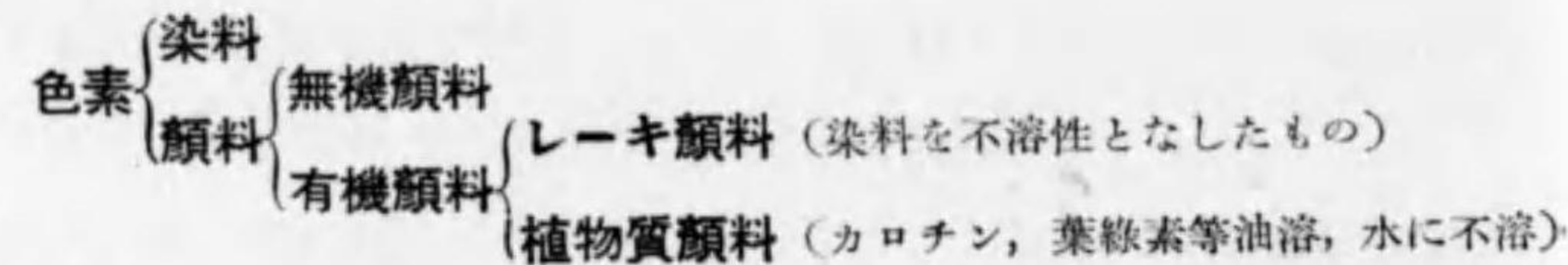
## 顔料

## 第1節 總論

## 1. 顔料の意義

有色の物質を廣く色素 (Colouring matter) といふ。色素のうち水に溶解し、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) といふ。

染料は一般に有機化合物であるが、顔料の多くは無機化合物である。然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

顔料は次のやうなもの、製造に用ゐられる。

- (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、膠等を加へる。
- (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。  
**隠蔽力** (Hiding power) 顔料は物體の表面を良く蔽ひ隠す性質が必要である。顔料の隠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ひ隠し得る最大面積を測つて比較することが出来る。

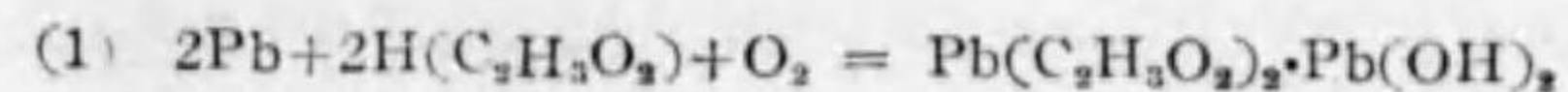
顔料の隠蔽力は次の事項に關係する。

- (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 ( $0.8 \mu$  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關係し、製造技術如何に依つて甚だしく性質の優劣を生ずるものである。
- 耐久力** 顔料は變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。

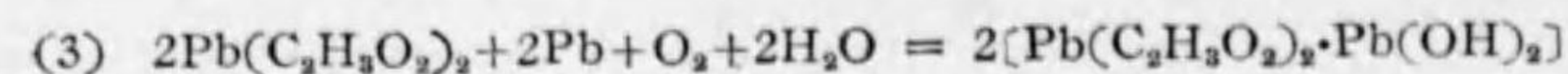
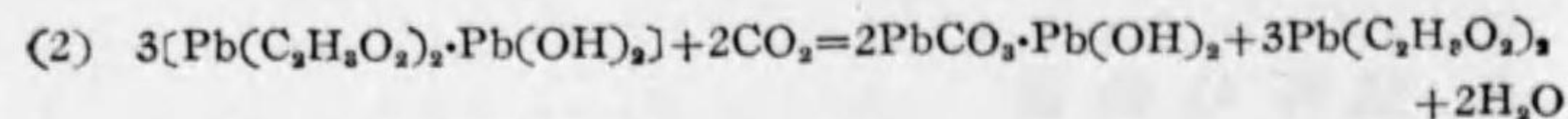
## 第2節 白色顔料

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づ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、古いオランダ法に依る方が優秀な製品が得られる。我國では鉛板を塔に詰め、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ゐる。

**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触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、油繪具等に用ゐられる。

## 2. 亞鉛華 $\text{ZnO}$ (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 $420^\circ$ 、沸點 $907^\circ$ )、その蒸氣を空氣に触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、化粧品等に廣く用ゐられ、白色顔料中で最も大量に製造されてゐるものである。

## 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) 一方に於て貧亞鉛礦、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( $\text{BaSO}_4$ )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

焙燒、水箝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依つて變色しないものが得られるやうになつた。

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

## 4. チタン白 $\text{TiO}_2$ (Titanium white)

チタン鐵礦(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ゐる。體質顔料には次のやうなものがある。

(1) 重晶石粉  $\text{BaSO}_4$  (Baryte) 重晶石を粉砕して水箝したもの。

(2) 沈澱硫酸バリウム  $\text{BaSO}_4$  (Blanc fixe) 鹽化バリウムに硫酸又は芒硝を加へて  $\text{PaSO}_4$  を沈澱させる。また硫化バリウムに硫酸を加へてもよい。

(3) 石灰石粉  $\text{CaCO}_3$  (Whiting) これは白堊(Chalk)ともいふ。安價で多く用ゐられる。

(4) 胡粉  $\text{CaCO}_3$  牡蠣、帆立貝等の貝殻を水洗、粉砕、水箝して造る。

(5) 沈澱炭酸石灰  $\text{CaCO}_3$  石灰水に炭酸ガスを通じて造り、ゴム等に用ゐる。

(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へて  $\text{Al}(\text{OH})_3$  の沈澱を造り水洗する。レーキの體質として多く用ゐられる。

(7) 其他 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

1) 普通の白墨は燒石膏に炭酸石灰を混じて水で練つて造る。



## 第3節 赤色顔料

1. 鉛丹, (光明丹)  $Pb_3O_4$  (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<sup>1)</sup>、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) として用ゐられる外、鉛ガラス、蓄電池等の製造に用ゐられる。

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出来る。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、印肉等に用ゐられるが高價であるから近時は需用が少くなつた。

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へて加熱して造る。アンチモン朱は主として赤ゴムの製造に用ゐられる。

## 4. 赤色レーキ

赤色顔料としてはレーキが多く用ゐられる。例へばリトール赤 (Lithol red, 不溶性のアゾ染料), パラ赤 (Para red, 不溶性アゾ染料), アリザリンレーキ (Alizarine lake) 等が代表的のものである。

1) 鉛の小塊をボールミルに入れ回轉しながら空気を送ると鉛は酸化して亞酸化鉛の粉末となる。之に點火すると發熱して一酸化鉛となる。(島津源藏氏發明)

## 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 ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) を焼いて造り<sup>1)</sup>、低級品は硫酸製造の燒鑛を粉碎、水箆して造り、これを酸化鐵粉 (Purple oxide) と稱する。

べんがらは黄赤色乃至紫赤色を呈し、堅牢で、塗料、ゴム等に用ゐられ、また高級品はガラス等を磨く研磨剤としても用ゐられる。

## 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。シエンナ (Sienna) は濃黄色の粘土で、バーント・シエンナ (Burnt sienna) はシエン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、バーント・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) は烏賊の墨を精製したもので、水彩繪具に用ゐる。

## 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へて造る。黄鉛は黄色顔料中最も多量に用ゐられるものである。

2. 亞鉛黄  $ZnCrO_4$  (Zinc yellow)

1)  $2FeSO_4 \cdot 7H_2O = Fe_2O_3 + SO_2 \uparrow + SO_3 \uparrow + 7H_2O \uparrow$



亞鉛黄は亞鉛華に硫酸を加へて泥状となしたものに重クロム酸ソーダの水溶液を加へて製する。

### 3. カドミウム黄 $\text{CdS}$ (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ゐられる。

## 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斷つて強熱して造る。群青は塗料、繪具、捺染等に用ゐられ、また紙、白砂糖等の整色即ち青味附 (Blueing) などに廣く用ゐられる。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  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  を加へて生ずる沈澱を鹽素酸カリ、重クロムカリ等で酸化して造る。紺青は最も廣く用ゐ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へて生成する沈澱を焼いて造る。酸、アルカリ等に対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 (ブランスウイック綠) (Chrome green; Brunswick green)

黄鉛と紺青との混合物であつて、最も多く用ゐられる。

### 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へ  $800^\circ\text{C}$  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ゐられる。

### 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時に生成し、又硫酸銅熱溶液に醋酸ソーダ熱溶液を加へ煮沸して製する。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ゐられる。

### 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、炭酸ソーダ熱溶液に亞砒酸を溶かし、これを硫酸銅熱溶液に加へ更に醋酸を加へて製する。有毒で船底防汚塗料に用ゐられる。



## 第8節 黒色顔料

**總説** 黒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依つて得られるが、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觸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ゐられ、またゴムの補強劑としてタイヤの製造に多量に用ゐられる。我國では臺灣で盛に製造を行つてゐるが、その産額は未だ充分ではない。

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、ゴム等の製造に用ゐられる。

3. **油煙** (Lamp black)

菜種油、<sup>まつやに</sup>松脂、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。樹脂の多い松根等を燃やして得た煤を<sup>しやうたん</sup>松煙と稱する。

墨は油煙を膠で練り固めたもので、少量の樟腦、麝香等が加へてある。

4. **堅黒** (Bone black)

動物の骨を水で煮出して膠を取り、その殘滓の骨を乾溜炭化して製した

もので、炭素(10~20%)の外に多量の磷酸石灰を含んでゐる。糖液の脱色等に用ゐ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出来る。象牙又は獸骨を炭化して造つた高級品を**象牙黒**(Ivory black)と稱して繪具に用ゐる。

5. **黒鉛** (Graphite)

天然の黒鉛は朝鮮などで産出し、炭素の外に少量の粘土分を含んでゐる。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氣抵抗爐で強熱して造り、天然品に優つたものが出来る。黒鉛は鉛筆として多量に用ゐられ、又電極、電氣器具の刷子、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觸れると酸化して青黒色不溶性のタンニン酸第二鐵及び没食子酸第二鐵となることを應用したものである。尙場内で沈澱の生ずるのを防ぐために酸を加へ、書く時の便利のために青色染料を加へ、防腐の目的に石炭酸を加へ、更にアラビアゴム等を加へ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 無機工業薬品

### 第1節 還元剤

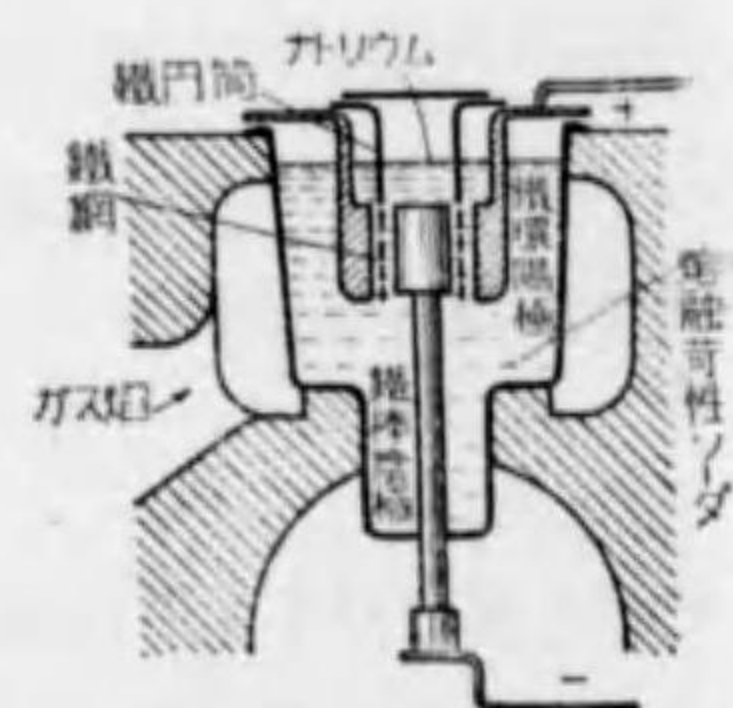
#### 1. ナトリウム

**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)に鹽素を発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経済的である。

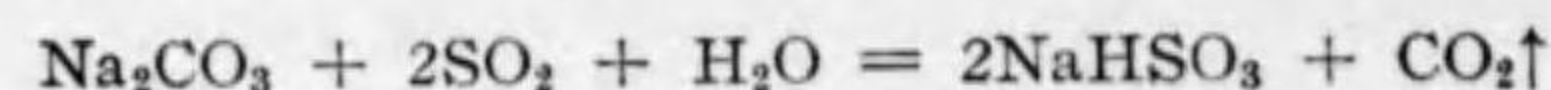
**用途** ナトリウムは過酸化ソーダ、青化ソーダ等の原料となり、また染料製造その他有機合成工業に於て還元剤として用ゐられる。



第75圖 ナトリウムの製造

#### 2. 重亜硫酸ソーダ $\text{NaHSO}_3$

**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。



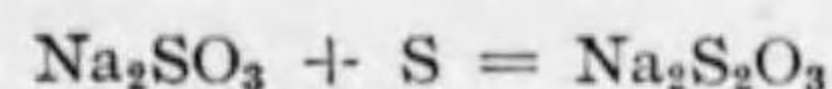
**用途** 寫眞の現像液、染料、染色、脱鹽素、漂白等に用ゐられる。

#### 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、脱鹽素等に用ゐられる。

#### 4. チオ硫酸ソーダ<sup>1)</sup> $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

**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へて煮沸し、過剰の硫黄を濾別して液を冷却結晶せしめて製する。

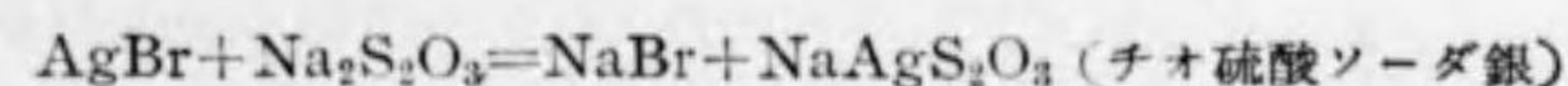


**用途** (1) 脱鹽素剤として用ゐる。この際チオン酸ソーダを生ずる。



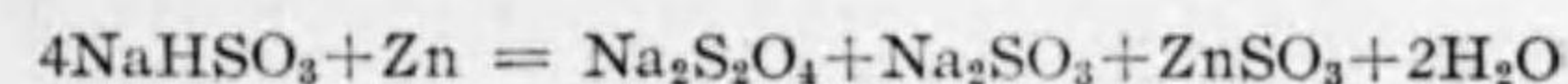
(2) 容量分析でヨード定量に用ゐる。反応は(1)と同様。

(3) 寫眞の定着液として臭化銀を溶かし去るために用ゐる。



#### 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。



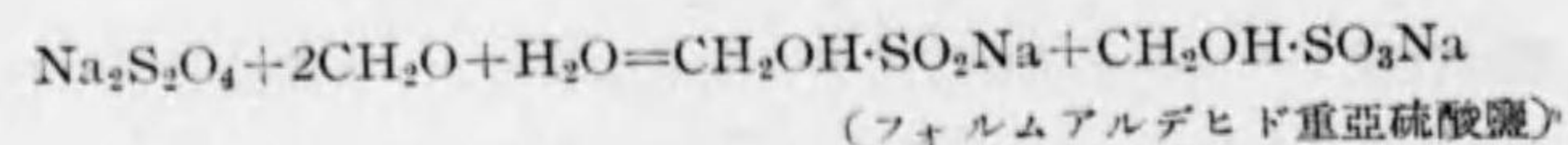
**用途** 主として染色工業に於て建築染料の還元剤、抜染剤等として使用される。**ブランキット** (Blankit) と稱するのは此物の商品名である。

#### 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。

1) チオ硫酸ソーダは俗に**ハイポ**と稱してゐるが、化學上 Hyposulphite は次亜硫酸鹽のことである。





用途 加熱に依つて強い還元力を現はすので蒸熱拔染等に用ゐる。

## 第2節 酸化劑

### 1. 過酸化ソーダ $\text{Na}_2\text{O}_2$

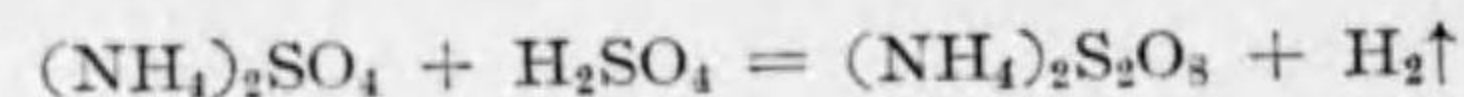
製法及び性質 金属ナトリウムを乾いた空气中で熱すれば出来る。過酸化ソーダは水又は酸と作用し發熱して過酸化水素を生ずる。<sup>1)</sup>



用途 過酸化ソーダは強酸化劑で漂白劑として用ゐられる。

### 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。酸化劑として用ゐる。



### 3. 過酸化水素 $\text{H}_2\text{O}_2$

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。

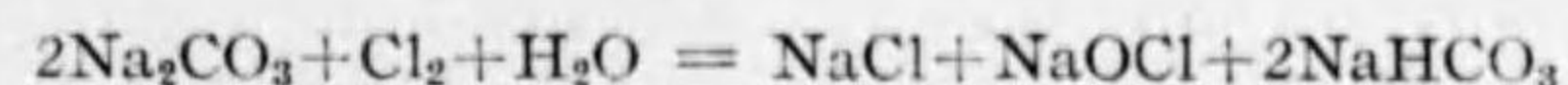


用途 無毒の酸化劑で、防腐、消毒、含嗽、漂白等に用ゐる。

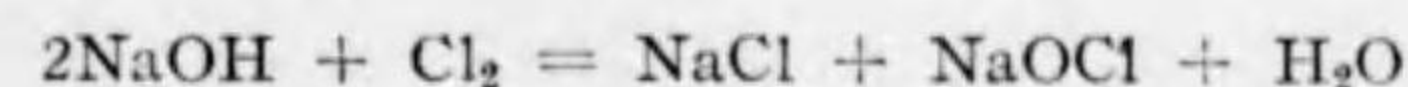
### 4. 漂白液 (次亜鹽素酸ソーダ溶液) $\text{NaOCl}$

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。すべて酸化劑と有機物との接觸は發火の原因となる。

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



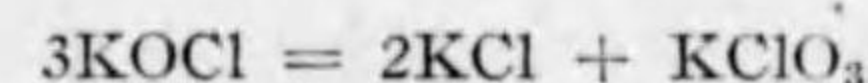
(2) 食鹽水を電解して兩極に生ずる鹽素と苛性ソーダが直接作用するやうにするか または別の容器で兩者を作用させると  $\text{NaOCl}$  を含む液が得られる。此液を共儘漂白の目的に使用し、これを電解漂白と稱する。



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ゐられ、而も晒粉の如く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  $\text{KClO}_3$  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やうにしておくことと先づ次亜鹽素酸カリが出来て次で之が鹽素酸カリに變化する。



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ゐられ、また染色にも用ゐられる。

(2) 鹽素酸ソーダ  $\text{NaClO}_3$  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に過鹽素酸の製造又は鹽化カリと複分解を行はしめて鹽素酸カリを製造する場合などに用ゐられる。

### 6. 過鹽素酸アンモン $\text{NH}_4\text{ClO}_4$

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へると過鹽素酸アンモンが晶出する。





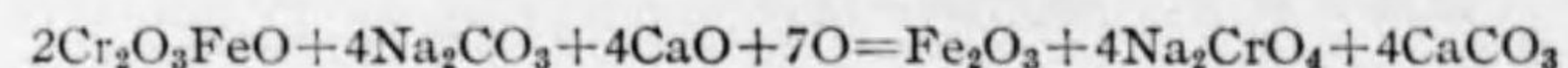
用途 過鹽素酸アンモンは酸素量が多く而も安定で、<sup>1)</sup>爆薬に用ゐる。

### 7. 硝石 $\text{KNO}_3$

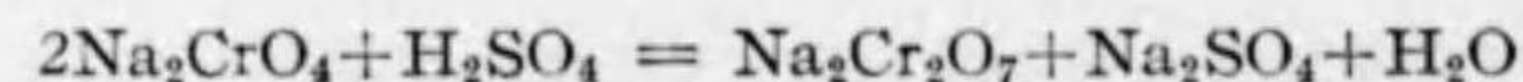
$\text{KCl}$  と  $\text{NaNO}_3$  との複分解に依つて得られ、黑色火薬、酸化剤等に用ゐられる。

### 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。



之を水で抽出して煮詰め、硫酸を加へると重クロム酸ソーダが出来る。

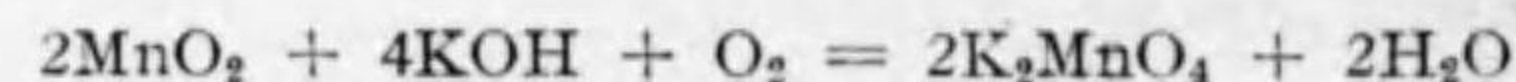


この溶液を煮詰めて冷却すれば重クロム酸ソーダの結晶  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  が得られ、またこの濃溶液に鹽化カリを加へて冷却すれば重クロム酸カリが得られる。

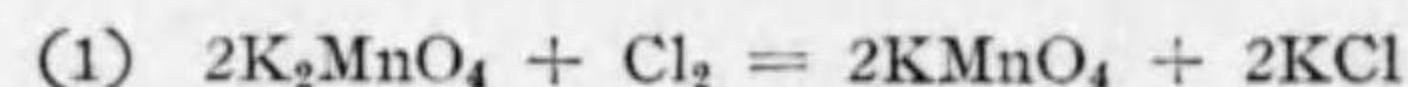
用途 クロム鹽類の製造原料となり、又酸化剤或は媒染剤として有機合成、染色等に用ゐられ、又鞣皮、寫眞、電池、顔料等に用ゐられる。

### 9. 過マンガン酸カリ $\text{KMnO}_4$

製法 マンガン礦を苛性カリと共に熱してマンガン酸カリとなし、



之を水で抽出して(1)鹽素で酸化するか、(2)又は電解酸化して製する。



1) カーリット(331頁)が此例である。 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  は乾燥剤として優秀である。

用途 殺菌、漂白、分析、有機合成等に用ゐられる。

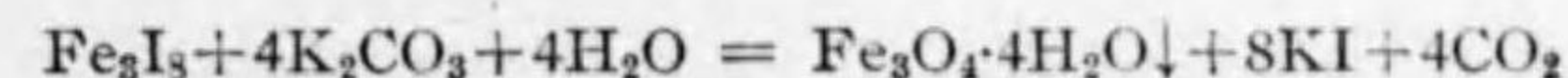
### 10. ヨード

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  $\text{NaIO}_3$  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)其他特殊の鑛泉等である。

製法 (1)ヨード酸鹽 ( $\text{NaIO}_3$ ) となつてゐ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、冷却に依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、亜硝酸等でヨードを遊離させこれを活性炭に吸着させて取るのがよい。(4)ヨードの精製を行ふには昇華法に依る。

用途 ヨードカリの製造、分析、醫藥、有機合成等に用ゐられる。

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



ヨードカリは寫眞、醫藥、分析等に用ゐられる。

### 11. ブロム及びブロムカリ

ブロム は獨逸のカリ工業の廢液、その他苦汁、米國の鹹水等に含まれる  $\text{MgBr}_2$  を鹽素などで酸化して取り、染料、醫藥等に用ゐる。

ブロムカリ はヨードカリの製造と同様な方法に依つてブロムから造られ、寫眞、醫藥等に用ゐられる。



## 第3節 雜種藥品類

## 1. 青化ソーダ NaCN

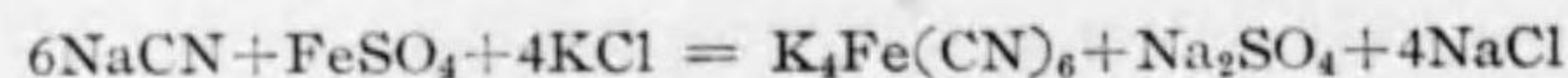
製法 熔融したナトリウムにアンモニアを作用させてナトリウムアミド<sup>1)</sup> NaNH<sub>2</sub> を造り、之を木炭と共に強熱して青化ソーダを得る。



用途 金銀の冶金、殺蟲剤等に用ゐられる。

2. 黄血鹽 (フェロシアンカリ) K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>

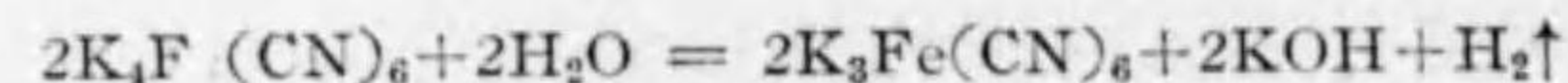
製法 青化ソーダの水溶液に硫酸鐵と鹽化カリを加へて造る。



用途 主として紺青及び赤血鹽の製造に用ゐられる。

3. 赤血鹽 (フェリシアンカリ) K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>

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 青寫真<sup>2)</sup>、染色酸化劑、分析等に用ゐられる。

4. 明礬 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·24H<sub>2</sub>O

1) シアンカリも類似の方法で造られ、鍍金その他に用ゐられる。

2) 青寫真 くえん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。之を光に當てると鐵鹽が還元されてタンブル青 Fe<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> なる青色顔料を生成する。未變化の藥品は水洗に依つて溶け去る。

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 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·4Al(OH)<sub>3</sub> を焼いて熱硫酸を作用させ、水で稀釋して不溶物を去り、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。

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 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>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、製紙サイズ等に用ゐられる。明礬の代用として使用すればカリ資源の愛護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、洗濯石鹼等に用ゐられ、また水ガラスに酸を加へ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<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

製法 北米、南米、小アジア等に産する硼酸鹽鑛石を酸で分解して造り、又イタリア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、含嗽、防腐等に用ゐられる。



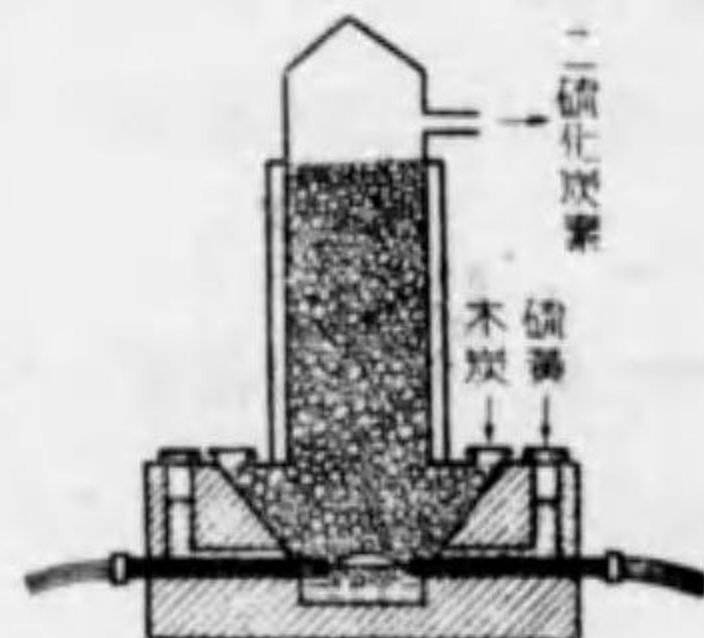
8. 硼砂  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 

**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出来る。

**用途** ガラス，琺瑯，釉薬，鐵付，防腐劑等種々の方面に用ゐる。

9. 二硫化炭素  $\text{CS}_2$ 

**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觸れさせるか，(2)又は第76圖の如き電氣爐を用ゐ，炭素電極間に交流電氣を通じて硫黄を熔融氣化させ，これを上部の赤熱状の木炭に觸れさせると二硫化炭素(沸點 $46^\circ\text{C}$ )の蒸氣となつて出てくるから之を凝縮液化させる。



第6圖 二硫化炭素製造爐

**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ゐられ，(2)四鹽化炭素の製造原料として用ゐられ(339頁)，(3)殺蟲劑として用ゐられ，(4)溶劑として硫黄，磷，ヨード，蠟，ゴム等を溶かすのに用ゐられる。

## 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，また海陸の運輸を始めとして，軍事，家庭等種々の方面に重要なものである。

## 2. 發熱量 (Calorific power; Heat value)

發熱量といふのは一定量の燃料が完全燃焼に依つて發生する熱量のことである。普通は固體または液體燃料の1kg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 $1\text{m}^3$ に對するk. cal<sup>1)</sup>で示す。

各種燃料の發熱量を表示すると次頁第10表の如くである。

1) 發熱量の測定 熱量計(Calorimeter)を用ゐて燃料を燃焼させ水溫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 =  $81 \times \text{炭素}\% + 345 \times (\text{水素}\% - \frac{1}{8} \times \text{酸素}\%)$  眞發熱量 = 總發熱量 -  $600 \times (\text{燃料} 1\text{kg} \text{ から生ずる水蒸氣量 kg})$



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 <sup>3</sup>
薪 1500~3500	ガソリン 約 11000	水素 3052
泥炭及び褐炭 4000~6000	軽油 約 10000	一酸化炭素 3034
有煙炭無煙炭 6000~8000	重油 約 9800	アセチレン 13800
コークス 6000~7500	ベンゾール 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

### 3. 熱効率と熱経済

燃料の發熱量の何%が有効に利用されたかを示す数を熱効率とする。

熱経済を計るためには熱効率を高めることが肝要である。而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 適量の過剰空気を用ひ、燃料をなるべく微粒状又はガス状となして空気との混合を完全にすること。

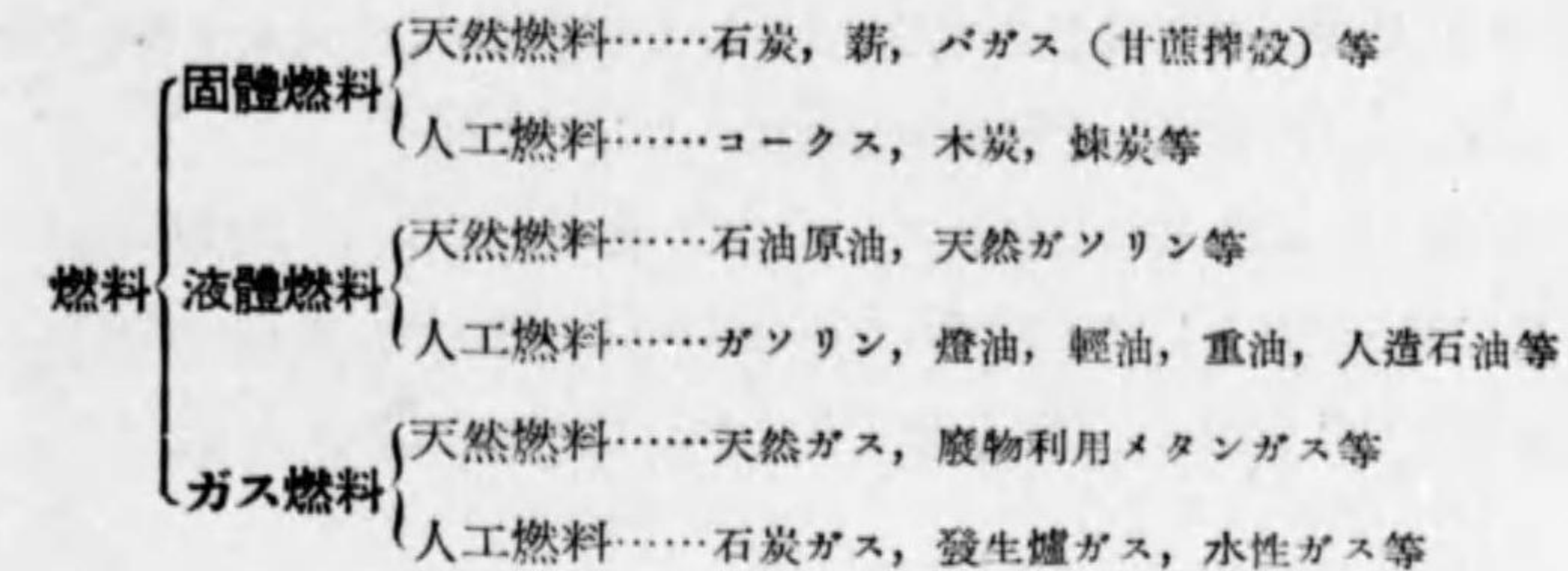
(2) 熱損失の防止 燃焼生成物と過剰空気が持ち去る熱損失を少くし、また輻射、傳導などに依つて失はれる熱損失を極力防止すること。

(3) 廢熱の回收利用 爐の加熱等には蓄熱室(101頁)、換熱室<sup>1)</sup>などを用ひて廢氣の熱を回収し、また種々の場合に於て熱交換器(54頁)を用ひ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返し利用するのも熱経済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やうになる。

1) 換熱室(Recuperator) 耐火煉瓦で構築し、廢氣と燃焼用空気の通路を隔壁に依つて相接して設け、隔壁を通して廢氣の熱を空氣に傳へて豫熱する。



### 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効率が低い。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よく、運搬、貯藏、火力調節等が便利に出来る。液體燃料は航空機、船舶、自動車等に重要である。

(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出来、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である。何れも炭素、水素、酸素の化合物であつて燃焼に役立つ成分である。尙薪には多量の水分が含まれてゐて燃料としての價値を著しく低下せしめる。故に薪は出来るだけ乾燥して用ゐるのがよい。

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  
無水物: 纖維素(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> 42, リグニン(C<sub>120</sub>H<sub>134</sub>O<sub>35</sub>)<sub>n</sub>? 28, ペントザン(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 15, 其他 10



**薪の發熱量** 薪の發熱量は甚だしい。その原因は(1)多量の水分<sup>1)</sup>を含むこと、(2)可燃成分が酸素化合物<sup>2)</sup>なることである。

**薪の特性** (1)薪は發熱量が少くて高い温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)然し點火が容易で、(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

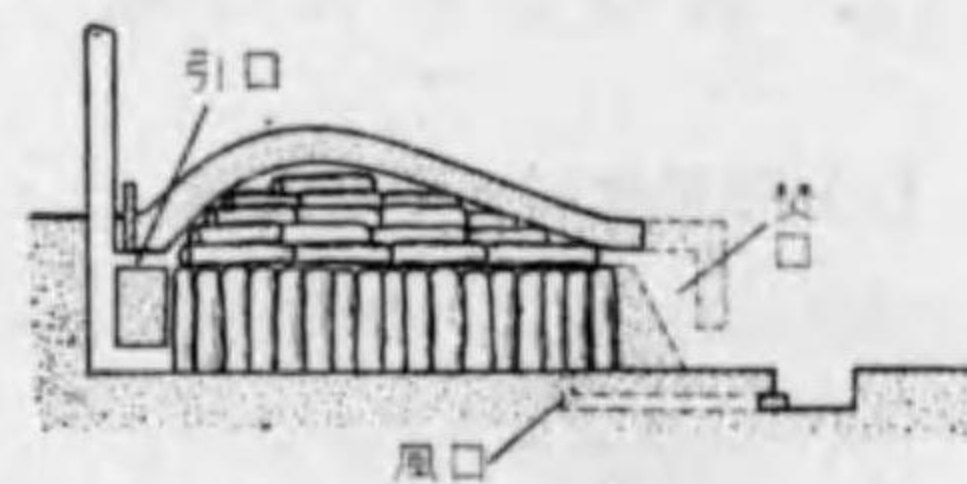
木炭の製造には炭燒窯法とレトルト法とがある。

(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ふのであつて、硬い良質の木炭が得られる。收量は18~25%である。

(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、木ガスを發生し更に醋酸、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出来るが現今では醋酸、メタノール等は合成法に依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來た。

レトルト法は乾溜温度が低いから軟質の木炭が出来易く、黑色火薬用の木炭または吸着用の活性炭<sup>3)</sup>などを造る場合にのみ行はれる。

- 1) 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とその潜熱だけ更に損失となる。
- 2) 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へてよい。
- 3) 活性炭 (Active carbon; Activated carbon) 木材、泥炭、椰子殻、枳、落花生の殻、バガス、鋸屑、海藻その他の植物質に鹽化亞鉛、磷酸等の藥液を滲ませ



第77圖 炭 燒 窯

## 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、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依つて次のやうに分類される。

石炭	無煙炭	有煙炭	褐 炭	泥 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)	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)	固定炭素約35%, 發熱量約5000, 揮發分約40%, 黄色長焰(常磐炭等)	蘚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する)

**石炭の組成** 本邦炭の大體の成分組成(%)は次の如くである。

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

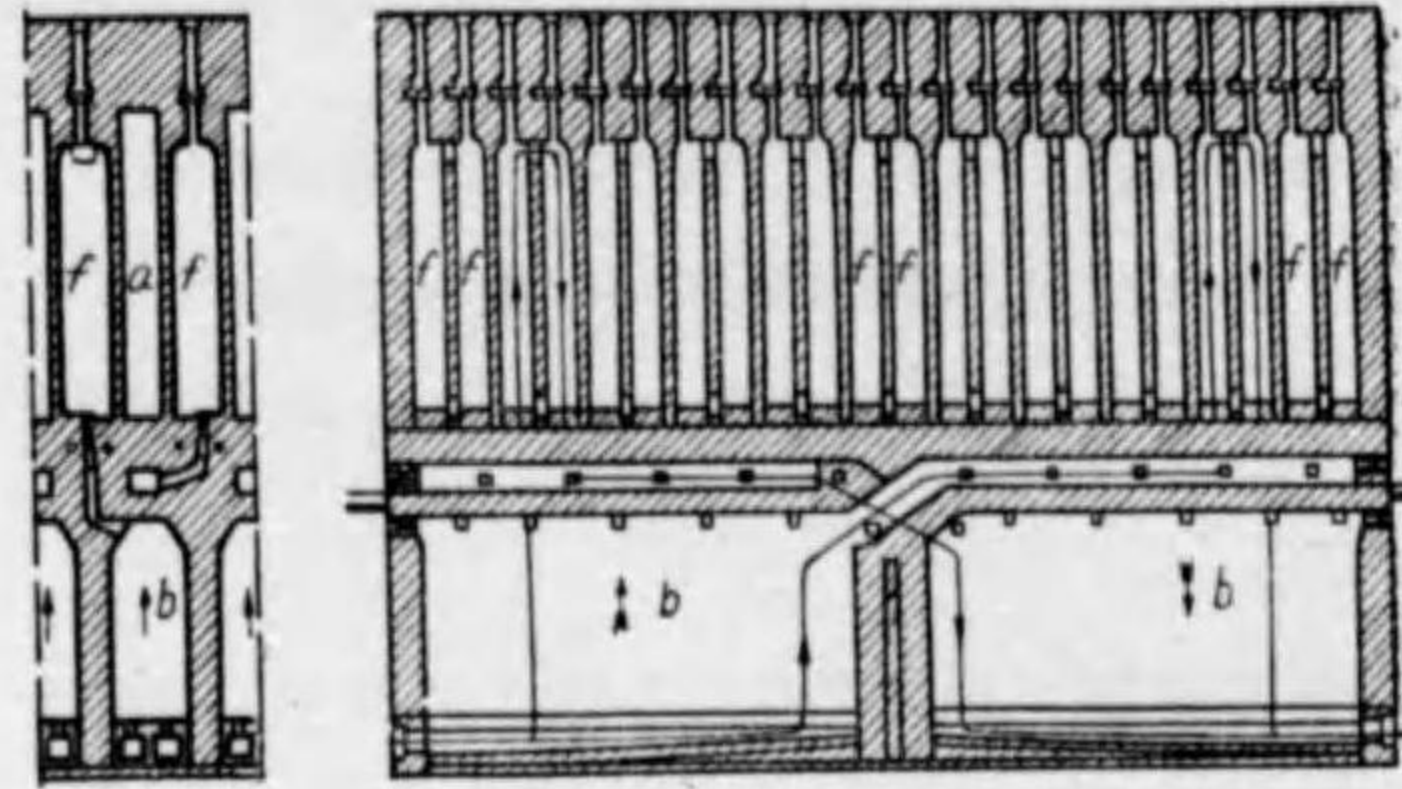
(1)冶金コークス 冶金用のコークスは硬くて灰分の少いことが必要である。原料炭としては粘結性に富んだ揮發分の少い有煙炭を數種配合して用ゐる。又原料炭の灰分を少くするために洗炭を行ふ。即ち石炭を水流で

加熱炭化するか、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とあり、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、溶劑の回収、觸媒等に用ゐられる。

- 1) 揮發分 石炭1g前後をるつぽに秤取し、蓋をして950°Cに7分間加熱し、水分と揮發分を發散させて減量を求め、その量から水分を差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、揮發分等の量を差引いて求める。



洗ふと灰分の多いものは水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ゐる。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焔道を設け, 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=焔道

(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ふ。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。然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來た。

(3) 半成コークス (Semi-coke) 普通の石炭乾溜は1000°C内外の温度で行ふのであるが, 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はれて來た。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で, 無煙で燃焼するから木炭の代用として適してゐる。又半成コークスは煉炭の製造その他化學工業用原料として用ゐられる。

## 5. 煉炭

煉炭は各種の石炭, コークス, 木炭等の粉末を適當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ゐ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ゐられるものである。

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出來, (2)燃焼が均一に且つ完全に行は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。

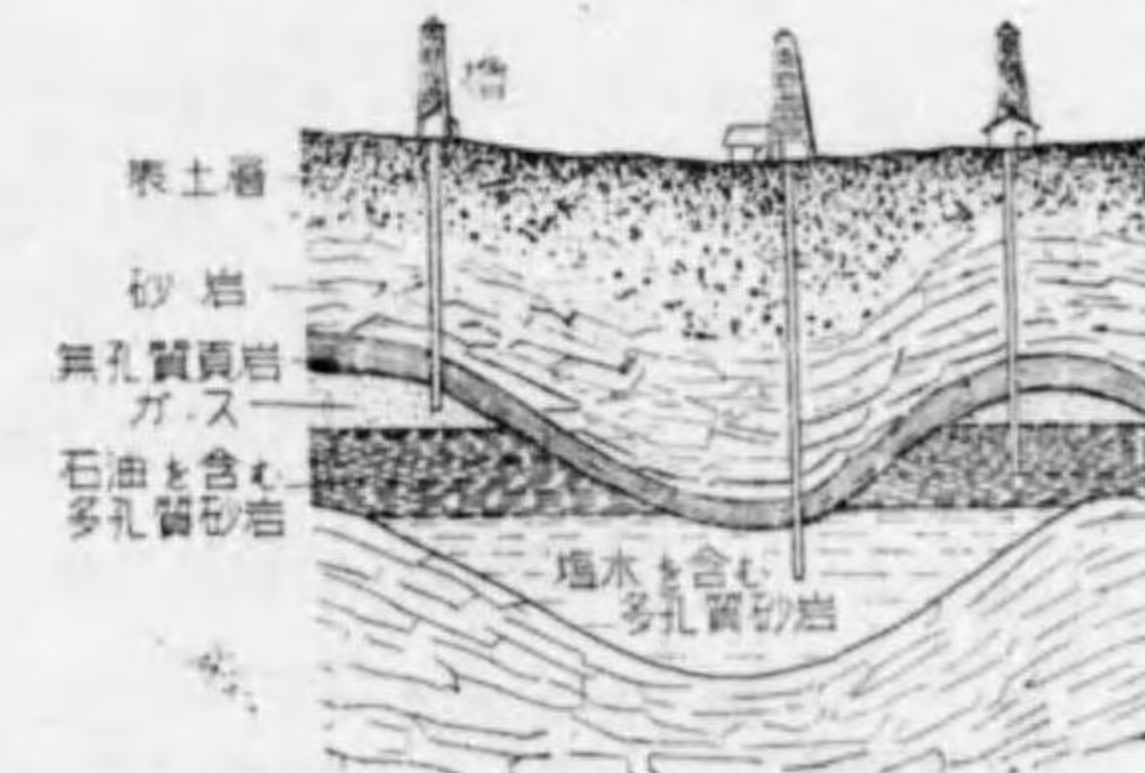
## 第3節 石油, 人造石油, 石油代用燃料

### 1. 石油の重要性

石油は各種燃料中最も發熱量高く, 而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, 戦車, 自動車及び航空機の燃料として極めて重要なものである。石油の一滴は血の一滴にも等しく, 石油を制するものは世界を制すとまで云はれる位石油は國家に大切なものである。石油は米國, ソ聯, メキシコ等に多量産出するが, 我國では産出少く, 油田の開發, 人造石油の製造, 代用燃料の助成等が緊要である。

### 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



第79圖 油井の断面

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



し去り、比較的安定な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となつて生じたものと考へられてゐる。<sup>次頁脚註 1)</sup>

### 3. 石油の成分

石油は主として各種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ゐる。

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  $C_n H_{2n}$  とであるが、この外オレフィン族  $C_n H_{2n}$ 、芳香族(ベンゾール等)も少量混在してゐる。<sup>次頁脚註 2)</sup>

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)の主成分をなしてゐる。

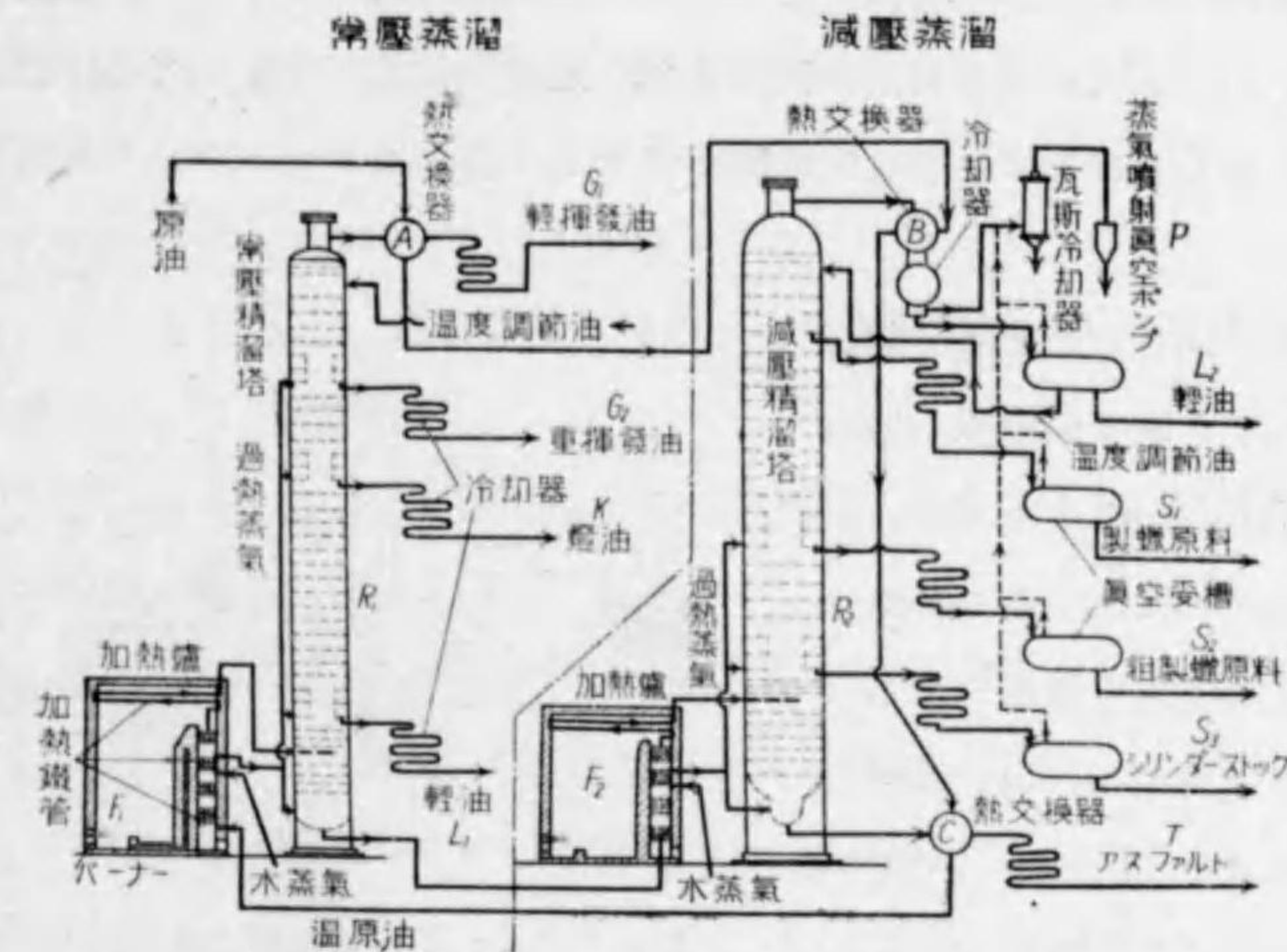
### 4. 製油法

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、石油乳剤用、機械洗淨用等の製品にする
	輕油 (200~300°)	小型發動機用、セミヂーゼル機關用、ガス増熱用等
重油 (残留液)	船舶燃料、ヂーゼル機關燃料とする	
	高温高压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
	蒸溜残渣……石油ピッチ若しくはアスファルトを得る	

原油の蒸溜 普通は連続的に行ひ、次の2種の装置がある。

(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 パイプスチル (Foster 式)

(2) パイプスチル (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。此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はれる。

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

前頁 1) 小林久平博士は魚油に酸性白土を加へて熱して石油を得た。石油の產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バルミチン酸、ステアリン酸等の脂肪酸を發見した。

前頁 2) ナフテン族炭化水素はシクロヘキサン  $C_6H_{12}$  等の如き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)



を避ける必要があるから真空蒸溜を行ひ、更にその上に過熱水蒸氣を吹込んで蒸溜を助けたりする。

**分解蒸溜 (Cracking distillation)** 近年はガソリンの需要が激増したので重油、軽油、燈油等を原料としてその熱分解に依つてガソリンを製してゐる。この場合には原料油を高温高圧で蒸溜を行ふのであつて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)**と稱してゐる。<sup>1)</sup>

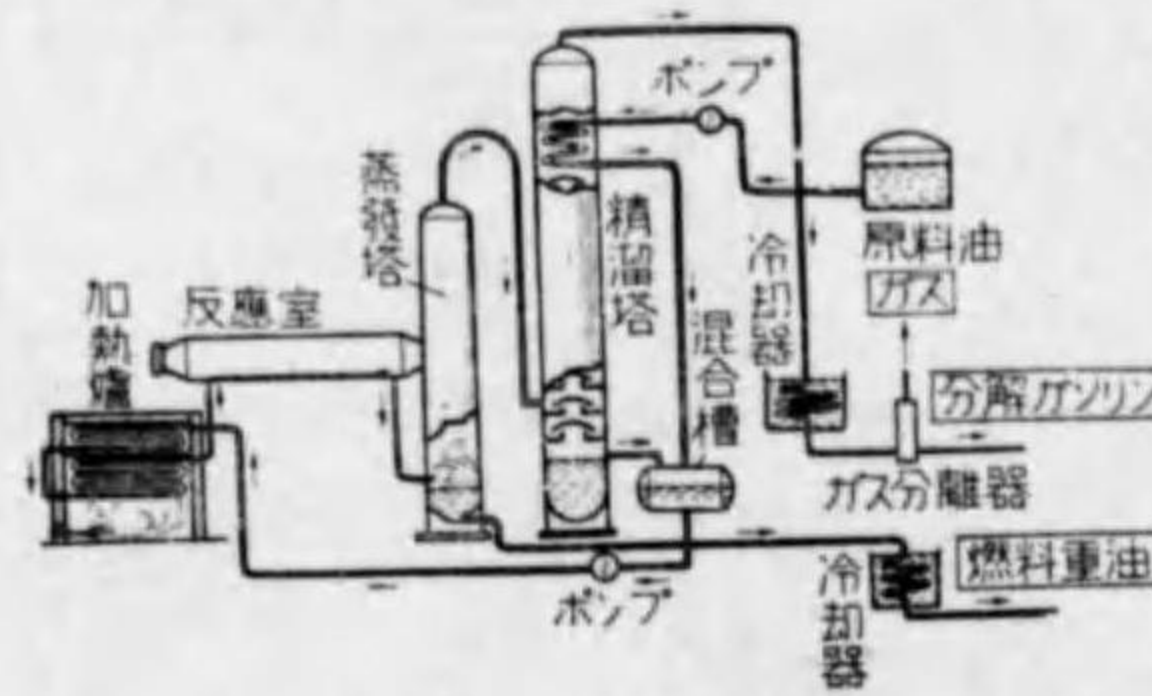
分解蒸溜法には**氣相分解法 (Gyro式)**と**液相分解法 (Cross式, Dubbs式等)**とあるが、最も普通に行はれてゐるのはクロス式の液相分解法である。**クロス式**では42~48気圧で熱分解させるのであつて原料

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はしめ、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。

1) **接觸分解** 最近には燈油、軽油等を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はしめ、高オクタン價の航空機用ガソリンを製するやうになつた。



第81圖 分解蒸溜装置 (Cross式)

**航空機用ガソリン** 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(軽油に吸収させる)、吸着法(活性炭に吸着させる)等に依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**  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ を合成して高オクタン價のガソリンを製するやうになつた。

(2) **燈油 (Kerosine)** 燈油は燈用、石油發動機用、石油乳劑用、機械洗淨用等に用ゐられる。

(3) **輕油 (Gas oil)** 輕油は漁船發動機用、セミディーゼル機用、ガス増熱用等に用ゐられる。

(4) **重油製品** ディーゼル機用燃料、船舶燃料、潤滑油(スピンドル油、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、固體パラフィン、アスファルト等を造るに用ゐられる。

**パラフィン及び石油ビッチ** パラフィン基原油の重油分を真空蒸溜し、溜出油を-10°C位に冷却して**パラフィン**を品出させ、其壓搾油から**潤滑油**を製する。重油分の蒸溜殘液が**石油ビッチ**であつて、煉炭用、塗料用、炭素電極用等に用ゐる。

**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以下の温度で空氣を吹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溫水を加へ激しく振盪して造り、道路の簡易舗装に用ゐる。

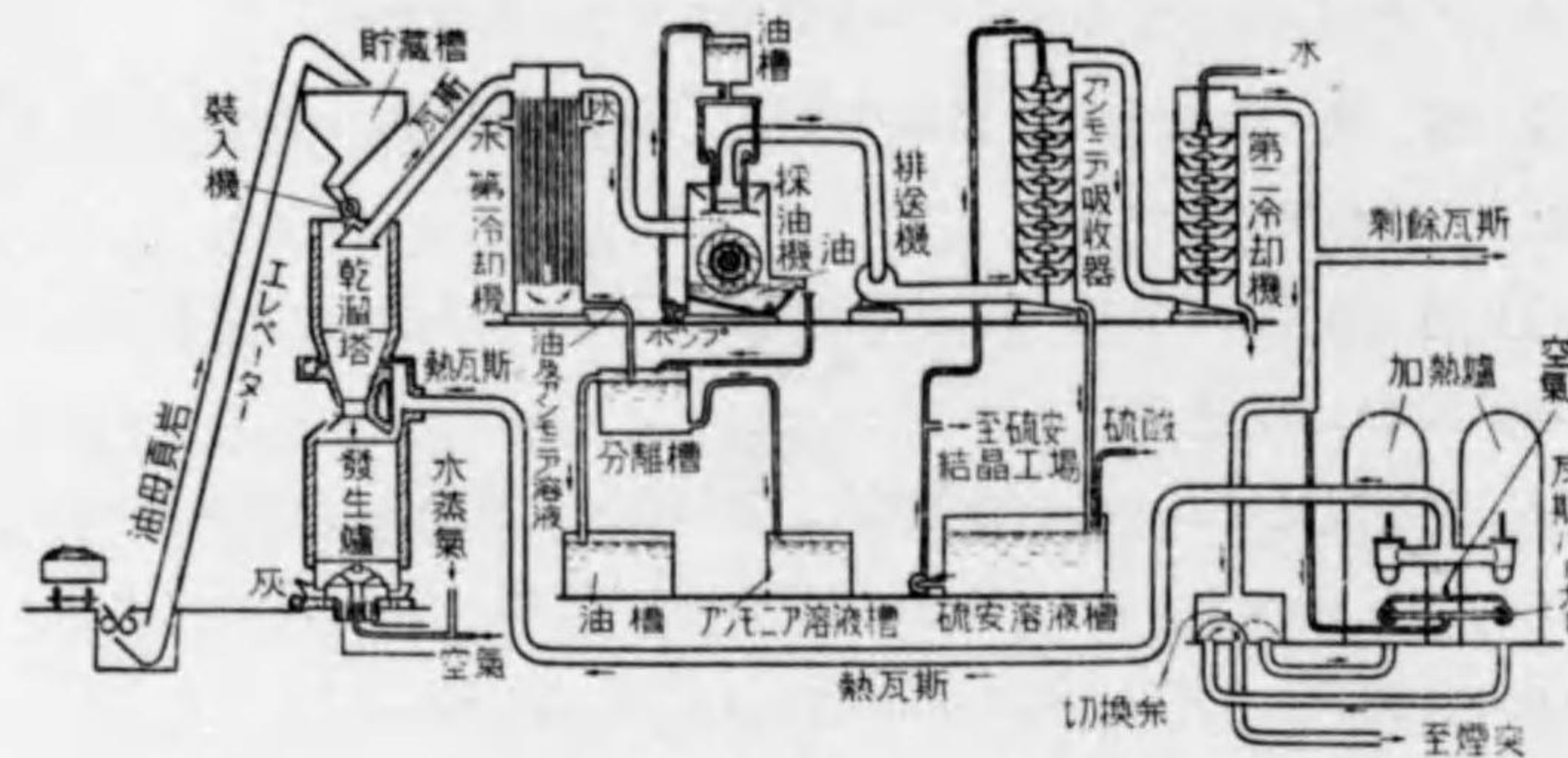
1) **オクタン價** 燃料油のアンチノック性を示す數で、或燃料油がイソオクタンと正ヘプタンの或割合の混合物と等しいアンチノック性を示す時其混合物中のイソオクタンの%を以てその燃料油のオクタン價とする。航空機用ガソリンにはオクタン價90以上のものがある。オクタン價の高いガソリンは氣管内で高壓縮に耐へノッキングを起さないから熱効率良く、高性能を發揮することが出来る。



## 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)** 満洲國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、乾溜に依つて油を採ることが出来る。撫順に於ける採油法は内熱式の乾溜爐を用ゐるものである。



第82圖 頁岩油の製法

つて、頁岩を乾溜筒に入れて約600°Cの熱ガスを吹込むと油頁岩が乾溜を受けて油の蒸氣とアンモニアを發生する。これを冷却してアンモニア水、頁岩油等を分離し、更に採油機、アンモニア吸収器等を通して油とアンモニアを完全に回収し、アンモニアは硫酸となし、粗油は蒸溜に附してガソリン、重油、パラフィン等を製する。

(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ゐる。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ゐる點が石油と異つてゐる。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出来る。

(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氏 (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150~250氣壓の水素を送入して400~450°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。この方法に依れば多量のガソリンを生産することが出来、獨逸ではロイナベンジン (Leuna benzin) と稱して大量に造られてゐる。

(4) **合成法** 獨逸のフィッシャー氏 (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) の上に常壓で通ず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<sup>1)</sup>。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ゐられるものであつて、使用の目的、場所その他の事情に応じて固體、液體、ガスの各種燃料が用ゐられるわけであるが、茲ではガソリンの代用として主要な液體燃料を數種擧げることとする。

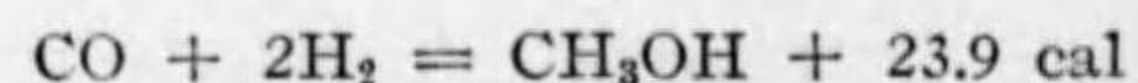
(1) **アルコール** 廢糖蜜、甘藷、馬鈴薯等の炭水化物から醱酵に依つて造られ、ガソリンに混じて自動車用の燃料とし、また種々の熱用、動力用

1)  $n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O} + n \times 28.8 \text{ cal}$



として用ゐられる。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ゐることが出来る。

(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300~400°C、150~200気壓で反應させるとメタノールが出来る。



メタノールはガソリンの代用燃料となり、また溶劑、ホルマリン等の製造原料となる。

(3) **ベンゾール** ベンゾールは空氣との混合氣が高壓縮に耐へ、ノッキングを起さないから優良な内燃機燃料である。然るにベンゾールは染料、醫藥、火藥等製造原料としても重要であつて充分なる供給量を確保し難い怨みがある。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) 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**の熱分解に依つてベンゾールを得る。此場合はメタンから一旦アセチレンを生じ、之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) ガソリンに20~80%のベンゾールを混合して航空機燃料に使用する。
- 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。

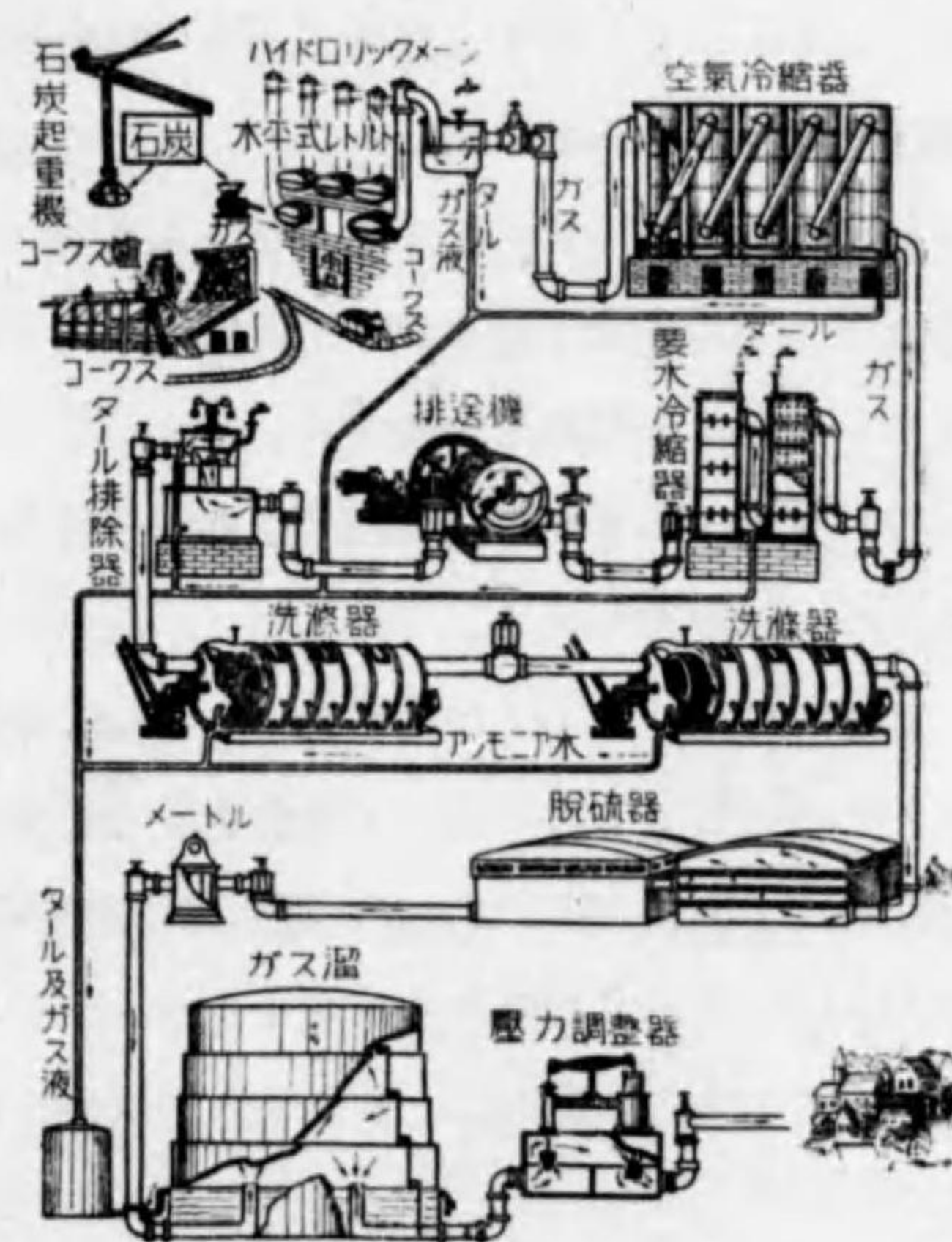
### 1. 總 説

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外にアンモニア、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。

- ガス (15t, 40000m<sup>3</sup>) ……燃料
- アンモニア液 ……硫安 (1t)
- タール (5t) ……染料, 火藥, 醫藥等
- コークス (65t) ……燃料, 冶金用, 其他工業用

### 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、水等を用ゐてナフタリン、アンモニア等を全部除き、必要の際はベンゾールを回収し、(5)最後に水酸化鐵の細粉



第83圖 石炭ガス製造順序



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。

### 3. 乾溜レトルト

乾溜を行ふにはレトルト又は室爐 (170頁) を用ゐる。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擧げられる。

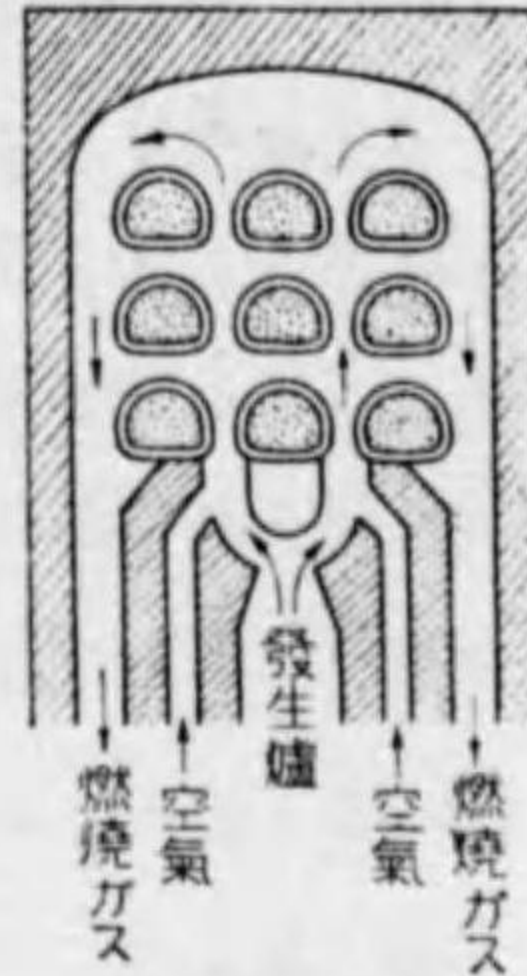
(1) 水平式レトルト 耐火粘土又は珪石煉瓦で造つた細長い水平筒状のレトルトで、長さ3~6m、断面はD字形又は卵形で、容量は石炭 200~800 kg、乾溜時間は4~8時間である。

此等のレトルト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圍を加熱する。

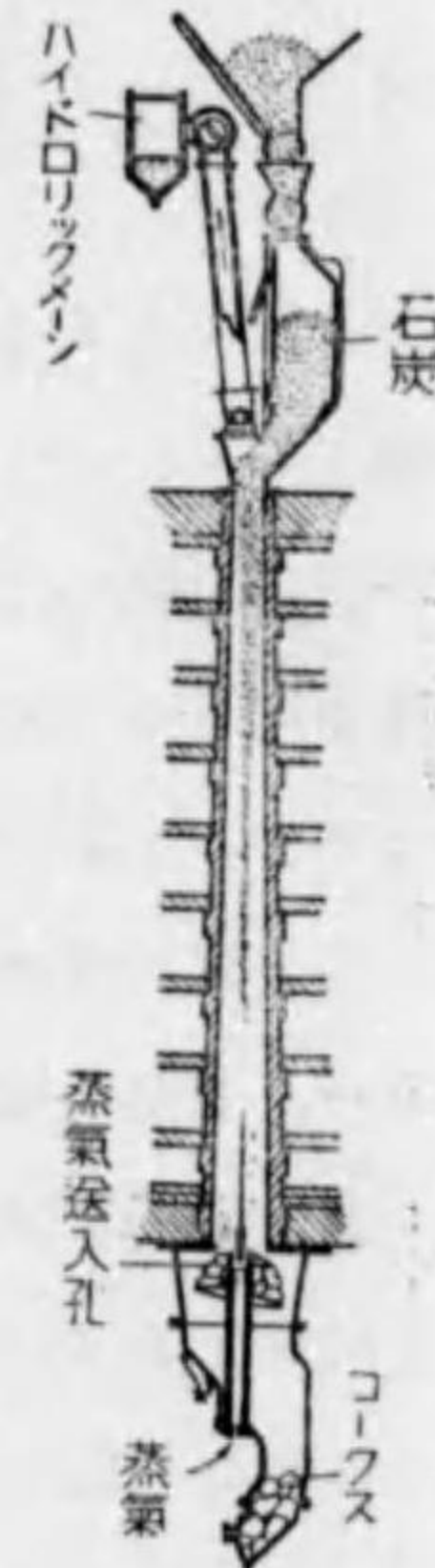
(2) 直立式レトルト 連続式と同分式とあるが、連続式の方が優秀である。

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ゐて、裝炭量は1晝夜3~12t、ガス發生量1晝夜約1500~5000m<sup>3</sup>である。このやうなレトルト4~8本を1組として加熱爐内に配列し、レトルトの周圍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



第84圖  
水平式レトルト



第85圖  
直立式レトルト

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。尙レトルトの底部から水蒸氣を送つて赤熱したコークスの消火を行ふ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此等を除くために各種の装置を順に通して精製する。此等の装置をガスの通る順に列挙すると次の如くである。

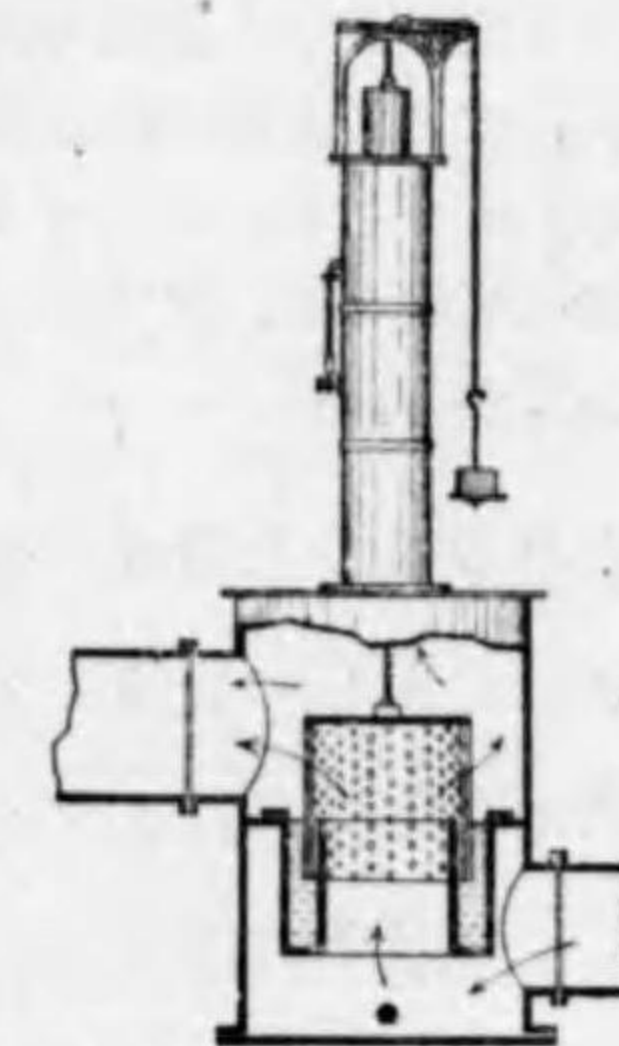
(1) ハイドロリックメイン (Hydraulic main) レトルトまたは室爐から出たガスは昇管 (Ascension pipe) を経てハイドロリックメインと稱する水樋に集り、こゝでタールと水蒸氣の大部分を凝縮する。

(2) 冷縮器 次に空気冷縮器 (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。

(3) 排送機 (Exhauster) ガスをレトルトから吸引して之をガス溜まで送り込む機械で、翼の回轉に依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。

尙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刎ねつけて取る法、温いタールを

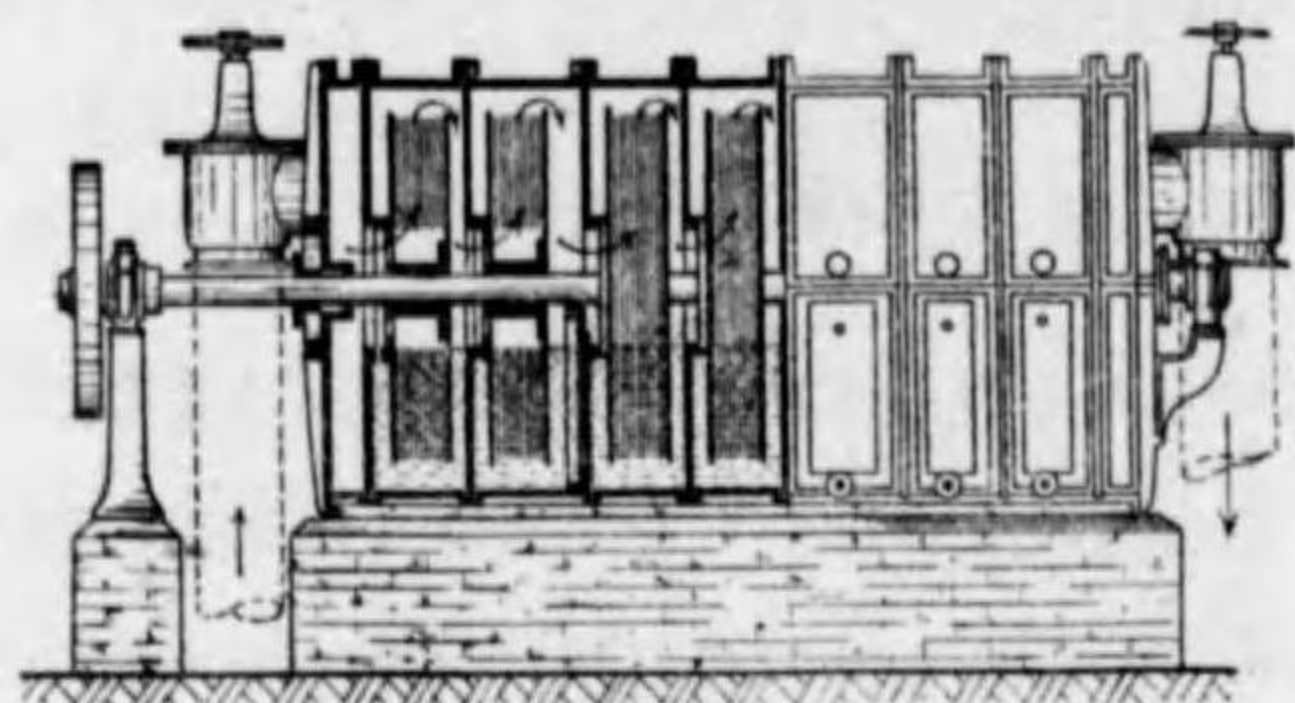


第86圖  
タール排除器



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も行はれる。

(5) 洗滌器 (Scrubber) ガス中に残つてゐるナフタリン、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、油等で洗ふ装置である。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やうにしたものである。



第 87 圖 ガス 洗 滌 器

**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依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。

**尙直接法**と稱してガス液やアンモニア水を生ぜしめぬやうに、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依つてガス中のタールだけを除いた後、ガスを直接硫酸に通じて硫酸を得る方法も行はれ、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ゐ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はれてゐる。

**ナフタリンの除去** ガス中に残つてゐる微量のナフタリンは并その他の箇所沈積して支障を來たす虞がある。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。

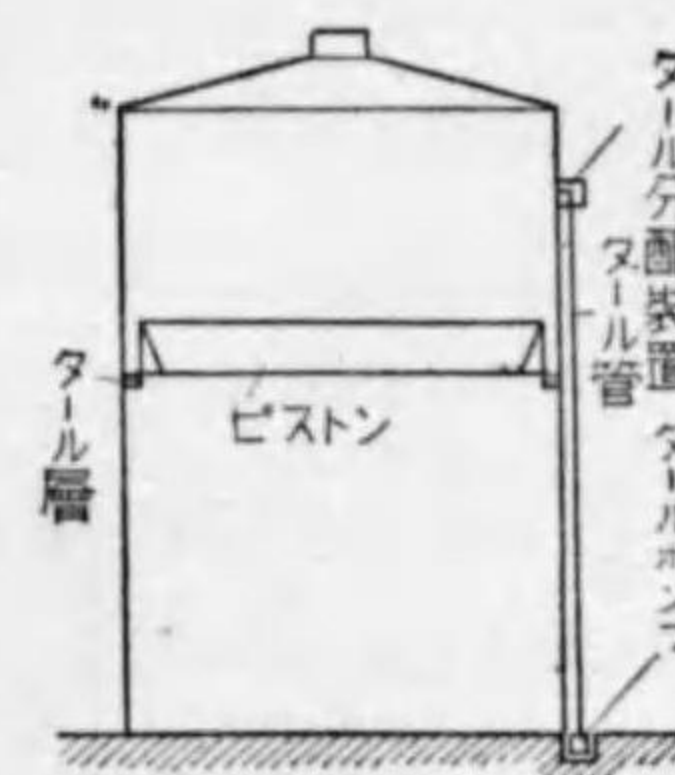
**ベンゾールの回収** ガスからベンゾールを回収したい場合にはタールを蒸溜して得られる 200~300°C の溜分を洗滌油として用ゐてベンゾールを

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出来る。

(6) **脱硫器 (清淨器, 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ゐてこれを除去する。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に乗せこれにガスを接觸させるや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。脱硫劑の効力が弱くなつたら水分を與へて空氣に曝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。尙脱硫器では**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と、硫化水素は  $\text{NaHS}$  となつて吸収され、シアン化水素は  $\text{NaCN}$  となつて吸収される。此等を吸収した液を別の塔に送つて下から空氣を通ずると液から硫化水素、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へ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用ゐられる。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、ガスの増減に応じてピストンが上下するやうにしたもので、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出来るので、大型のものを造つても暴風などに對して安全である。



第88圖 無水式ガス溜

## 5. 石炭ガスの成分



石炭ガスの成分組成は大體次のやうな範圍である。

第11表 石炭ガスの組成

水素	メタン	一酸化炭素	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 等	N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> 等	發熱量 k cal/m <sup>3</sup>
45~50%	25~30%	7~10%	2~4%	5~10%	4000~5000 <sup>1)</sup>

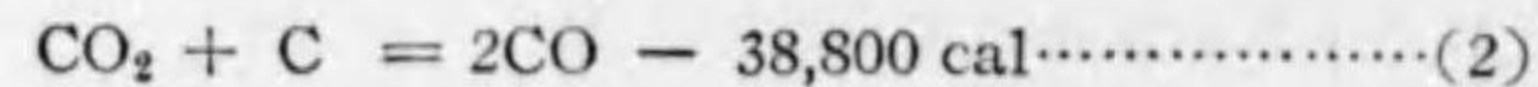
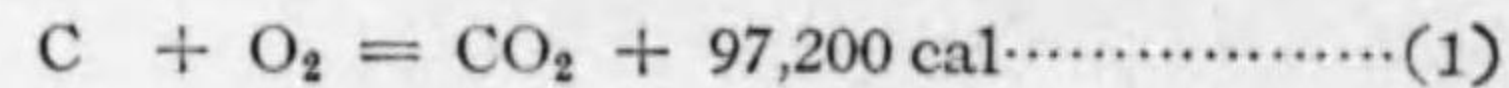
### 第5節 發生爐ガス

#### 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ゐ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づ炭酸ガスを生じ, 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。

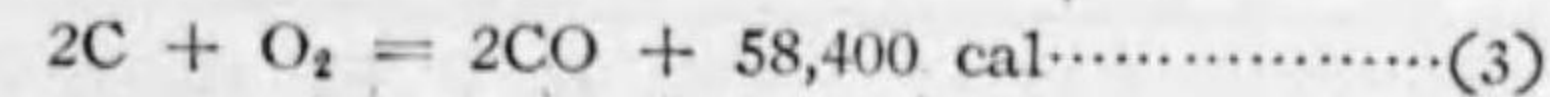


(1) の反應は發熱反應であるから平衡状態を考へると低温の方が炭酸ガスの生成量が多いわけであつて, (2) の反應は吸熱反應であるから高温でなければ一酸化炭素の生成量は多くなれないわけである。而してこれを實際について調べて見ると温度が 500°C 以下では殆ど炭酸ガスのみが生成

1) 東京市のガスは以前 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。

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 以上になると殆ど一酸化炭素のみが生成するやうになる。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。

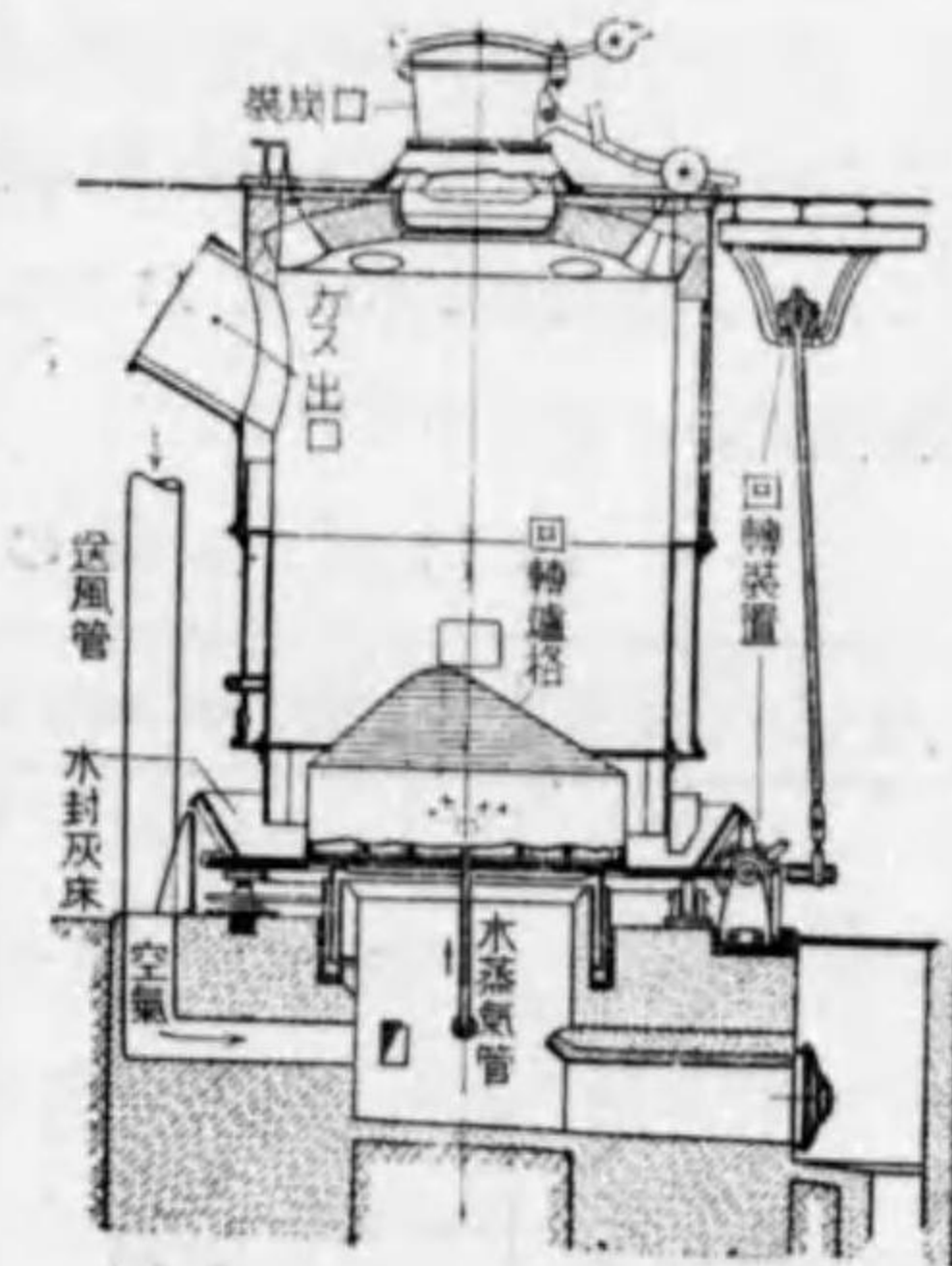
然るに(1)と(2)の反應を合せて考へると次の(3)式のやうになり結局全體として相當の熱が發生することゝなり, 炭層は自然に高温に保たれるのであつて, 外部から加熱する必要は少しもないのである。



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虞があるから, 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来る。但し水蒸氣の混入量が多過ぎると爐の温度が下り過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, 煙突其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。



第89圖 ガス發生爐

#### 4. 發生爐ガスの組成

發生爐ガス生成反應が前記(3式