

偉大なる石灰窒素の歴史を振り返って

全農 肥料農業部 技術対策課長 小林 新

現在、われわれは激動する農業環境、肥料業界を取り巻く激動の時代のなかで、歴史的な岐路に立っている。筆者は、肥料技術の将来を見据えるためには、過去を正しく認識することが肝要とし、肥料産業の勃興の歴史から現在までの軌跡のなかで、各時代のトリガーが肥料技術のパラダイムシフトを呼び起した実例をたどりつつ、「肥料版温故知新」をテーマとして記録に残してきた。

本稿では、既報からわが国の化学肥料工業の勃興の歴史を支え、また化学工業の母なる母材として君臨した石灰窒素を機軸とした窒素質肥料についてトピックス的にまとめてみる。

化学工業と肥料の関係を振り返る

三菱ケミカルホールディングス、住友化学、三井化学、旭化成、信越化学、デンカ、昭和電工、宇部興産、東ソーなど、わが国を代表する総合化学メーカーはそのほとんどが肥料産業からその生を受けている。

りん酸工業がフッ素化学などを中心として無機化学工業との結びつきが強いものに対して、窒素質肥料では、基礎原料となるカーバイドやアンモニア工業が有機合成品の重要な基礎原料であるため、有機化学工業との結びつきが強い。例えば、カーバイドは石灰窒素のほか、メラミン樹脂、化学繊維、ビニールなどの多くの有機合成品の原料として使用されている。

近年の化学肥料工業は目的生産物から副産物に変遷を遂げた歴史でもあり、企業としての採算性は肥料として



写真1 カーバイド工業発祥の地「三去沢」(筆者撮影)

の採算のほか、付随的に得られる他製品の市況によって大きく影響される。これが露呈した例としては、1955年頃にカーバイドが化学繊維、ビニールなどに転用され、採算性の低い石灰窒素の需給が逼迫したことが記録されている。このことがきっかけとなり、尿素と石灰窒素を混合したダブルチツソ、塩安、ジシアンジアミド入り尿素などの開発につながっている。

窒素質肥料の王者「硫安」の生き残りをかけた戦い

硫安は、はじめ石灰窒素を変性することにより製造された(変性硫安)。石灰窒素の製造には、コークスや無煙炭などの炭素材、石灰岩、電力が必要となる。石灰岩を焼成した生石灰とコークスや無煙炭を混合し、電気炉で

加熱溶解させて、カルシウムカーバイドを製造する。そのカーバイドに窒素を高温で反応させて石灰窒素が製造される。換言すれば、石灰窒素の製造に有利な立地としては、石灰岩、石灰岩、電力が容易に得られる場所が好適条件となる。このため、わが国における主要な肥料工場の存在場所は、それらを得るのに適した場所であることが多い。

窒素質肥料産業の祖といえる日本

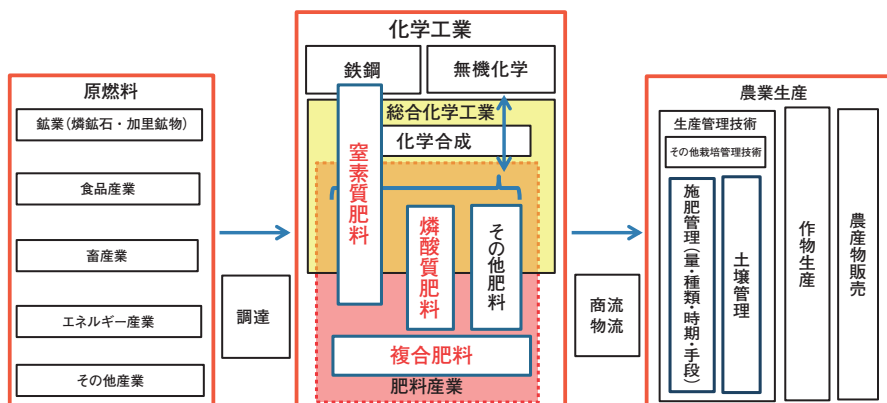


図1 化学工業、肥料産業、農業生産のポジション

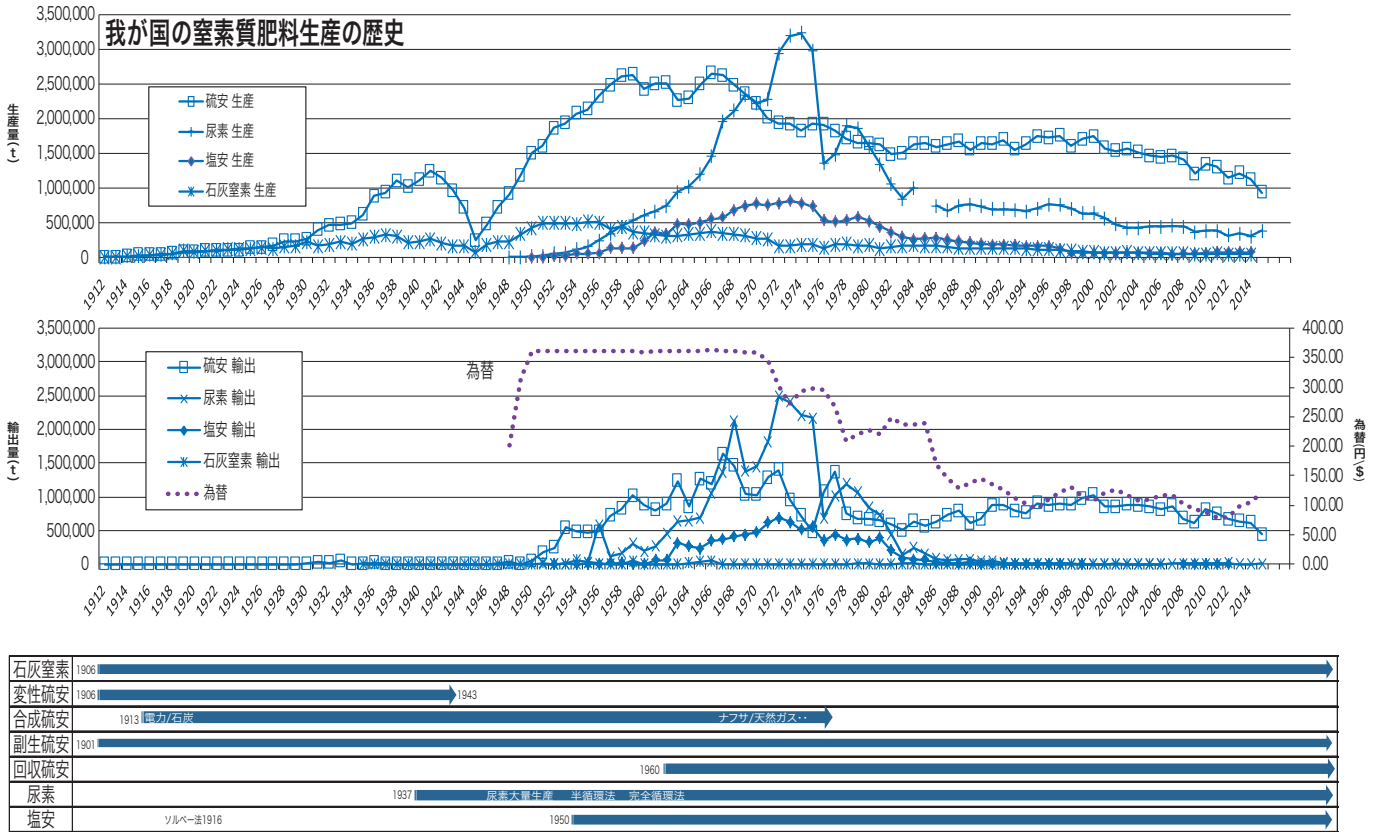


図2 窒素質肥料生産量の変遷

窒素質肥料(現ジェイカムアグリ)は、フランク・カロ法を用いた工場を熊本県水俣市に建設し、1909年から石灰窒素の製造を開始した。さらに、1911年には青海工場、1916年には大牟田工場を立ち上げた。これらの工場立地が石灰窒素の製造と深い関わりがある。初期に導入されたフランク・カロ方式は、大量の電力消費をともない[わが国独自の連続式製造法N式(1912年)、D式(1916年)につながる]、電力確保のため電力源の近場に工場が建設されることが多かった。例えば、水俣工場(熊本)、青海工場(新潟)は近くの白川、姫川に水力発電所が存在し、苦小牧工場は王子製紙、大牟田工場は三井鉱山の余剰電力が得られた。加えて、ほかの原料も存在することにより工場立地の必然性が決定づけられた。青海工場では、石灰石が近くで産出し、大牟田工場では、石炭に加えて変性硫酸の原料として不可欠な硫酸が亜鉛精錬所の亜硫酸ガスの活用により容易に得られることも有利であった。

アンモニア合成の肝は、水素の確保である。現在のアンモニア合成技

術は、ナフサや天然ガスによる水蒸気改質法が主流であるが、この当時の先発メーカーの多くは電解法を採用し、石炭鉱山をもつメーカーは水素源を石炭に求めた。1930年代になると、経済の好転により余剰電力が厳しくなったことや、石炭の競争力拡大により水性炉やウインクラー

項目	製法の概要	1918年	1962肥	1966肥	1970肥	1972肥	2015肥
変性硫酸	石灰窒素からの変性	25,800				0	0
合成硫酸	アンモニアと硫酸の反応		1,678,000	1,253,000	125,000	23,000	0
副生硫酸	コークスなどからの副生	15,220	218,000	343,000	497,000	465,000	233,900
回収硫酸	化学合成		404	1,114,000	1,690,000	1,615,000	692,325
国内生産量		41,020	1,896,404	2,710,000	2,312,000	2,103,000	926,225

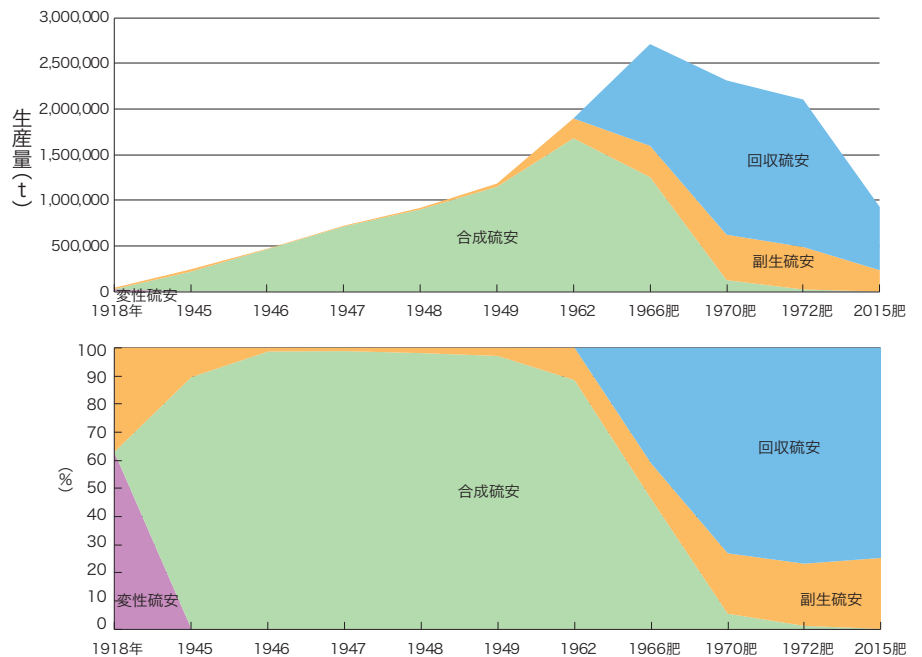


図3 硫酸の製法別の生産量の変遷

法などほかの高度な方法を選択するメーカーが出現した。

わが国の合成硫酸製造は、日本窒素肥料による生産を皮切りとし、硫酸各社が次々に進出した。変性硫酸に続く合成硫酸までが、目的生産物として産出された歴史であり、その後の復興期においても合成硫酸の生産が主流を占めていた。

1950年代末から肥料2法(硫酸産業合理化及び硫酸輸出調整臨時措置法・臨時肥料需給安定法)下における硫酸産業競争力強化の施策下で生産の多角化が始まり、やがてカプロラクタムなどナイロン原料製造を起点とした回収硫酸、鉄鉱石コークス製造に起源をもつ副生硫酸が生産の主力となっていき、目的生産物であった硫酸の歴史が幕を閉じた。このことは、現在の肥料需給バランスが農業界の都合ではなく、他産業の都合により左右されることにつながっている。

一方で、1970年代に輸出の花形であった尿素が為替の変動相場制への移行により、一気に凋落したことに対して、他産業の付帯産業として生き残った硫酸がナイロン産業や鉄鋼産業の浮沈に影響されたとしても、未だに力強く生産が継続しているのは、化学工業の副生物に活路を見出したともいえる。

硫酸にみる製法のプロセス転換の実例

岩城(1972)は、化学工業において化学反応が置換や分解の反応の場合、目的の製品のほかに副製品が同時に製造され、その需要状況によってプロセスの転換が起ることもあるとして、社会的諸事情の変化にもなって化学プロセスの転換や競争を繰り返して行くことがしばしばであるとした。そして、その転換を迫る要因には、原料・エネルギー、市場性、技術面、経済性の4つに大別されるとしている。

このことを肥料の製法の変遷に対しても適合することが可能であり、とりわけ窒素質肥料においては、時代とともに激しくプロセス転換が行われたことがわかる。

つまり、原料・エネルギー面においては、戦前から戦中にかけては、石炭、電力などを国内でまかなう国内自給型であり、変性硫酸として生産され戦後の外貨獲得に大いに貢献した。その後、石油、天然ガスなど海外から調達する原料に依存するようになり、合成硫酸として一世を風靡した。しかし、原料の海外相場や為替にその生産が大きく依存するようになり、円高の進行とともに急

表1 肥料産業のプロセス転換(窒素質肥料)

項目		戦前～戦中期 (1800後半～1945)	戦後Ⅰ期 (1946～1974)	戦後Ⅱ期 (1974～)
		硫酸・石灰窒素	硫酸・尿素・塩安	硫酸・尿素・塩安・被覆尿素
原料・エネルギー	価格・供給安定性・品質・輸送	国内自給型(国内炭・石灰・電力)	石炭→重質油・ナフサ・天然ガスへの転換(外貨獲得での魅力が劇的に低下)	化学工業・鉄鋼産業から算出される副産物
市場性	需要・用途(競争・均衡・代替・開発)・流通	①食糧増産目的の需要拡大 ②軍需として需要変動 ③相次ぐ企業参入	①食糧増産→充足期の需要変遷 ②国内産業振興・外貨獲得として国家統制 ③秋落ちなど阻害要因・人手不足による需要の多様化 ④複合化	①減反施策などによる農地減少による過当競争 ②高齢化・規模拡大による省力二重の増大
技術面	連続性・自動化・制御・最適化	アンモニア合成技術の変遷と原燃料の変遷	①アンモニア合成技術の他化学工業への転換による総合化 ②国際競争力強化のための設備の大型化・効率化によるコスト削減	①カプロラクタム生産による目的生産から副産物利用への転換により他産業分野の技術革新による供給変動 ②被覆肥料など新たな製造技術開発
経済性	コスト・付加価値・大型化・省力化	(実質的な)価格統制下	①実質的な国家管理下からの開放と新たなスキームの形成 ②需給バランス・国内外情勢による価格変動	①他産業の動静による需給機能影響大 ②コスト変動要因多様化 ③国際競争力比較による国内生産基盤の影響大

激に競争力を失った。

代わって現在主流となっている回収硫酸や副生硫酸は、ナイロン産業や鉄鋼産業の台頭とともに硫酸の主力となり、現在に至ることになる。

市場性においては、大きい出来事として秋落ち現象を取り上げる。これは、硫酸、過リン酸石灰全盛時に水田にたっぷりと硫酸が投入されていた背景の下、かの有名な塩入末三郎博士が当時問題となっていた秋落ち現象のメカニズムを発見し、それが塩安、ようりん、重焼燐などの無硫酸根肥料の開発につながった。

技術面や経済面では、変性硫酸から合成硫酸への転換には、ハーバーボッシュ法が深く関係し、合成硫酸から現在の主力である回収硫酸への転換には、バックマン転移によるナイロン原料となるカプロラクタム製造技術が深く関係している。つまり、この反応には、濃硫酸が使われることから、その廃硫酸を利用した回収硫酸の製造が技術革新とともに経済合理性の観点を含めて現在の回収硫酸の全盛の時代を構築するに至っている。

化成肥料の誕生を生んだ石灰窒素

「石灰窒素中毒の一症例」(黒須1956年)に石川県の一農家の石灰窒素による障害が詳述されている。本報告によれば、この農家は昭和33年4月29日に田2枚(420坪)に石灰窒素1袋をマスクなどの保護をせずに散布した後、晩酌として酒2合飲んだところ急に頭痛や呼吸困難を起しし病院を訪れたという。

当時の農村では、石灰窒素による中毒は頻繁に起こっていたとして、この中毒はカルシウムシアナミドによる中毒であり、アルコールの摂取により毒性が30倍にも増幅されるという。この農家は普段7～8合は平気だというから、かなりの酒豪であることは間違いなく、石灰

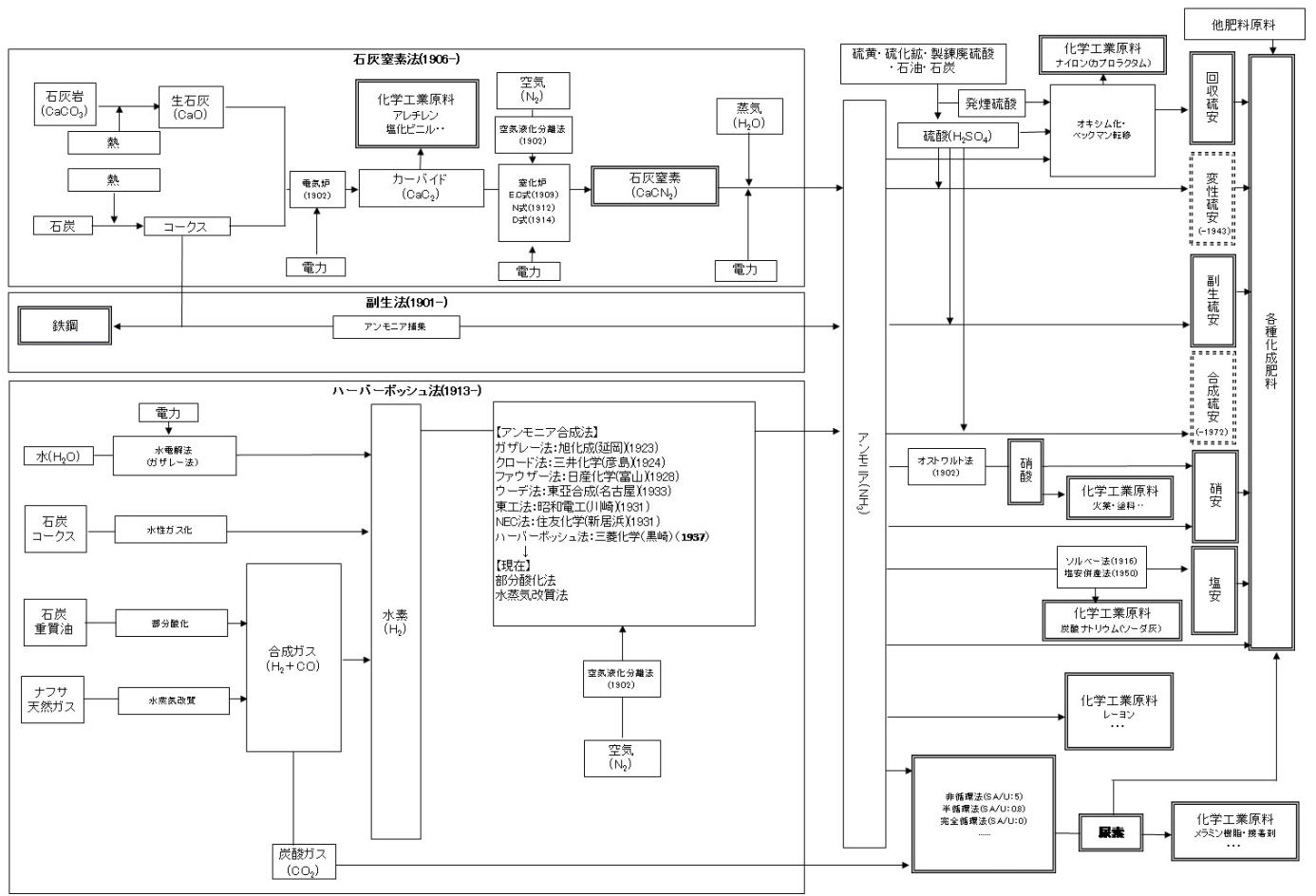


図4 アンモニア産業を起点とした窒素質肥料の変遷

窒素散布後の晩酌が楽しみな農家にとっては、石灰窒素の散布後のストレスは相当なものであったことが想像される。

この農家の悪評が現在の化学肥料の主力品目である化成肥料の誕生へつながっている。筆者は、化成肥料が大日本人造肥料KKにより「トモエ特許肥料」販売を開始したことが初めてであることを示した。しかしながら、その源流をたどると、明治末期に鈴木千代吉により燐鉱石、

オン肥料は石灰窒素を何人にも安全に施し得る様改造しせしものなり」から石灰窒素の評判がすこぶる悪かったことがうかがえる。つまり、化成肥料の開発の動機は使いにくい石灰窒素の改質にあり、言い換えれば、石灰窒素の存在が化成肥料の開発の原動力となっているといえる。

大日本特許肥料KKの小名川工場で「トモエ特許肥料」として大正8年から生産が開始され、その後の戦争により昭和25年まで製造が禁止されたものの、その後、1927年に大日本人造肥料(現サンアグロ)から石灰窒素を含まない一般的な化成肥料が生産された以降、化成肥料の生産量は急激に拡大し、1970年代に一気に化学肥料の主役に躍り出ることになる。

「必要は発明の母」、大酒のみの男たちのニーズが化成肥料誕生の引き金となったのだ。

【引用文献】
 1) 小林新 (2018), 肥料技術の現在・過去・未来 (1) 江戸時代の下肥流通から近代肥料産業の勃興まで, 土肥誌, 89
 2) 小林新 (2018), 肥料技術の現在・過去・未来 (2) 我が国の窒素質肥料の歴史, 様々な視点から見た肥料, そして未来を考える, 土肥誌, 89
 3) 黒川計 1978, 日本における明治以降の土壤肥料学考 (中巻), (株)日本制作社
 4) 岩城良次郎 (1972), 化学プロセスの競合と転換, 一橋大学研究年報, 自然科学研究, 14



図5 日本初の化成肥料雷恩肥料の広告