

アルカリ原料－ソーダ灰の歴史を中心に－

日本板硝子(株) 研究開発部日本統括部

長嶋 廉仁

Raw Materials of Alkali Oxides ; mainly from History of Soda Ash Production

Yukihito Nagashima

R&D Japan, Nippon Sheet Glass Co., Ltd.

アルカリ酸化物はガラスの主要構成成分であり、その原料はガラスの製造にとって非常に重要である。アルカリ酸化物の中で酸化ナトリウムは、1世紀古代ローマの博物学者プリニウスの「自然博物誌」に「天然ソーダを扱う商人たちが食事の支度のために大鍋を支えるのに適した石が見つからなかったために積み荷の中から取り出したソーダの塊の上に載せたところ、ソーダの塊が熱せられ浜の砂と十分に混じった時見たことのない半透明な液が筋となって流れ出た」というのがガラスの起源であるとの逸話が有り、この話が真実かについて疑いはあるものの、ガラスにとって古くから繋がり深い成分であったことは間違いない。また、酸化カリウムがいつ頃からガラスの原料として使われ始めたかについては定かではないが、同じくプリニウスの「自然博物誌」にガリア人が石鹼を発明しその原料は灰と獣脂であると書かれており、この灰は木灰で炭酸カリウム原料として用いられたものであることから、酸化ナトリウムと同様古くから使われていたのではないと思われる。一方、酸化リチウムはリチウムの発見

が19世紀に入ってからでガラスの歴史の中で非常に新しい成分であり、またその使用も特殊なものに限られる。これらの中で、特に酸化ナトリウムの原料である炭酸ナトリウム（ソーダ灰）の製造方法は時代の変遷と共に大きく変化し、それはまさに人類あるいはその産業の歴史とも言えるものである。本稿では、ソーダ灰の歴史の変遷を中心にアルカリ原料について述べる。

1. ソーダ灰（炭酸ナトリウム）

(1) 古代の原料

序論で述べたプリニウスの「自然博物誌」にあるガラスの起源にまつわる逸話に出て来るソーダは、「ナトロン」と呼ばれる天然に産出する鉱物ではないかと思われるが、炭酸ナトリウムの水和物と炭酸水素ナトリウムを主成分とし不純物として塩化ナトリウムや硫酸ナトリウムを含み、塩湖が乾燥により干上がって生成する。古代エジプトでは数千年前からナトロンが採掘され、長年に渡って石鹼やミイラ作りなど種々の用途に用いられていたが、その一つがガラスの製造であり少なくとも7世紀頃まではガラスの製造に使われていたと考えられている。

(2) 植物灰、海藻灰の時代

ナトロンが手に入りにくい地域あるいは手に

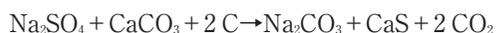
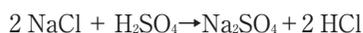
入った地域でもやがて枯渇に伴い、代替材料としてアルカリあるいはカルシウムの炭酸塩を含む植物灰が使われるようになった。近年行われた遺跡から発掘されたガラス中のアルカリ、アルカリ土類成分の分析から、エジプト、シリアで製造されていたいわゆるイスラムガラスは8世紀半ば頃まではナトロンを原料としていたが、それ以降は植物灰を原料するようになったことが分かっている¹⁾。しかしながら、そのアルカリは主にカリウムであり、これを原料としたガラスの製造はこのような地域や後述するようにボヘミア地方で行われるようになるが、ガラス製造におけるアルカリは酸化ナトリウムが主流であった。それは「海藻灰」により多くのナトリウムを含むことが見出され、広く使われるようになったためである。

ここでいう「海藻灰」には本来の海藻の灰も含まれていたが、主に用いられたのは *Salsola soda* という耐塩性の陸生植物で日本の植物ではオカヒジキに近い植物の灰である。この主な産地は地中海沿岸、スペインのバリラなどであったが、特に後者が主産地であったことからこの植物の灰やそれから製造されるソーダ灰は「バリラ」と呼ばれるようになった。この「海藻灰」バリラをソーダ原料とする時代は長く19世紀に入るまで続く。

(3) 工業的製法の時代

16-17世紀の文明の発達から18世紀に入って起こった産業革命により石鹼やガラスなどの原料としてのソーダ灰の需要は飛躍的に高まり、ソーダ灰の確保は産業上の重要な課題になった。特に、18世紀初めのスペイン継承戦争に敗れたことによりスペインのバリラからのソーダ灰の供給が断たれたフランスではその不足は深刻な問題となり、1783年にはフランスのルイ16世とフランス科学学士院は海塩（塩化ナトリウム）からソーダ灰を作り出す方法に懸賞をかけた。このような状況の元、オルレアン家当主ルイ・フィリップ二世の主治医であったニコラ・ルブランは、それ以前に発明されて

いた塩化ナトリウムを硫酸と混合して加熱することにより生ずる反応で生成する硫酸ナトリウムを、さらに反応させることによって炭酸ナトリウムを生成させる後に「ルブラン法」と呼ばれる方法を1791年に発明し、その方法の特許権を得た。ルブラン法では、硫酸ナトリウムをさらに破碎した石灰石（炭酸カルシウム）と石炭と混合して加熱することにより反応させる。この反応では、石炭中の炭素は二酸化炭素へと酸化されると共に硫酸塩は硫化物へと還元され、炭酸ナトリウムと硫化カルシウムの混合物が生成する。これら二つの反応を反応式で示すと以下のようなになる。

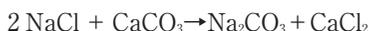


炭酸ナトリウムは水に溶け、硫化カルシウムや未反応の炭酸カルシウムは水に溶けない性質を利用し、これらの混合物を水に溶かしろ過することによって炭酸ナトリウムの水溶液が得られ、その後脱水することによって固体の炭酸ナトリウムが得られる。ルブランはすぐに工場を設立し、この方法によるソーダ灰の製造を開始した。しかし、1789年に勃発したフランス革命で成立した革命政府はルイ・フィリップの資産と共にルブランの工場を没収、さらにルブラン法の秘密を公表してしまった。後に皇帝の地位についたナポレオン1世はルブランに彼が設立した工場を返還したが、時すでに遅くルブランには工場の再建とその後設立されたその他のソーダ灰を製造する工場と競うための資金はなく、やがてルブランは自殺してしまう。

このルブラン法がもっとも広く普及したのはイギリスで、そのソーダ灰の生産量は1800年代後半には世界のその他の地域での生産量の合計を上回るに至った。しかしながら、ルブラン法には環境的に大きな問題があった。最初の塩化ナトリウムと硫酸を反応させ硫酸ナトリウムを生成する反応では塩化水素ガスが生成するが、このガスには当時は使い道がなかったために大気中に放出され大気汚染を引き起こした。

これに加えて、二段階目の反応ではソーダ灰とほとんど同じ量の硫化カルシウムが副産物として生成するが、これも使い道がなく野積みになれ風雨にさらされて硫化水素を放出する元となった。後に大気汚染を防止するための法律が制定され、塩化水素ガスの大気中への放出は規制されたため塩化水素ガスは水に吸収させて除去されるようになったが、こうして生じた塩酸も結局は川や海に流され環境破壊を引き起こすことには変わりなかった。後年塩酸を漂白剤の製造のために塩素ガスに転換する方法や硫化カルシウムの再生法などこれらの廃棄物の応用、再生方法が考案されたが、その頃にはこれとは別のより安全で効率的な方法が発明されておりその劣性を挽回するには至らなかった。

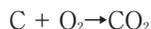
その方法というのは、1861年に発明された「ソルベー法」と、19世紀後半に電気が大量に得られるようになったことを利用し19世紀末にドイツ、アメリカ、イギリスで相次いで開発された「電解法」である。ソルベー法は、ベルギーの化学者エルネスト・ソルベーが考案したもので、食塩（塩化ナトリウム）と石灰石（炭酸カルシウム）から炭酸ナトリウムを製造する方法である。これを反応式で表すと、



と書くことができるが、この反応は直接には起こらない。ソルベーがこの方法を発明したきっかけは、製塩工場主の息子である彼が、叔父が経営するガス工場で働きながらガスの洗浄液からアンモニアガスや炭酸ガス等の成分を回収する研究を行っていた際、ある時食塩水にアンモニアガスと炭酸ガスを吹き込むと炭酸水素ナトリウムができることを発見したことにある²⁾。当時、製鉄業が盛んになり石炭から製鉄用コークスを生産する際に副産物としてアンモニアが豊富に得られるようになったことから、アンモニアを利用する方法が色々検討されていた。ソルベー法では、このようにアンモニアを使用するので「アンモニアソーダ法」とも呼ばれ、次のような3段階のやや複雑な反応を経て実現さ

れる。

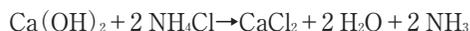
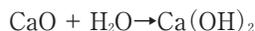
一段階目：石灰石をコークスとともに加熱して二酸化炭素を発生させる反応



二段階目：飽和食塩水にアンモニアを十分に溶かした後に二酸化炭素を通じて炭酸水素ナトリウムを生成させる反応



三段階目：二段階目の反応で生成した塩化アンモニウムを、一段階目の反応で生成したCaO（生石灰）を水と反応させて生成させた水酸化カルシウム（消石灰）と反応させて塩化カルシウムとアンモニアに分解する反応



三段階目の反応で生成するアンモニアは、二段階目の反応で再利用できるので理論上アンモニアは消費しない。また、二段階目の反応で生成する炭酸水素ナトリウムは溶解度が低いために沈殿し、取り出された後下記の反応に従って熱分解されて炭酸ナトリウムとなるが、



ここで発生する二酸化炭素も、二段階目の反応で再利用される。このように、この方法で発生する廃棄物は三段階目の反応で発生する塩化カルシウムのみであり、ソルベー法と比較して発生する廃棄物が少なくまた有害物ではない点で優れた方法であった。

ちなみに、現在ソーダライムガラスの製造には通常その原料にボウ硝（硫酸ナトリウム）を微量添加することが行われている。これは、清澄剤として脱泡を促進するためと、溶解促進剤として特にスカムの生成を抑制するためであるが、この効果はソーダ灰の製造方法がルブラン法からソルベー法に転換された際に、スカムの発生を含む溶解性の悪化が起こり、その原因がソーダ灰の製法が硫酸ナトリウムを経由するルブラン法においては少なからぬ硫酸ナトリウムが不純物として含まれていることが分かったこ

とに由来している³⁾。それまでは、ルブラン法で製造されるソーダ灰が不純物として硫酸ナトリウムを含むことから、知らない内にその恩恵を得ていた訳である。また、ルブラン法以前にも天然原料から得ていたソーダ灰にも同じように不純物として硫酸ナトリウムが含まれ、同じような効果を得ていたのではないかと思われる。

このソルベー法の主となるのが、二段階目のアンモニアを溶かしこんだ食塩水に炭酸ガスを吹込んで炭酸水素ナトリウムを製造する工程だが、ソルベーはこの反応をうまく起こさせるための装置の設計、建設に成功しソーダ灰製造のための設備を完成した。この技術に着目したイギリスのプラナーとモンドは、ソルベーに工業実施権を持たせる代わりにその販売権を一手に引き受けることを条件としてプラナモンド社を設立、イギリスに工場を建設し連続工程によるソーダ灰の大量生産に成功した。一方、ソルベーはソーダ灰の製造技術についての独占的組合組織「ソルベー・シンジケート」を設立、ベルギーの首都ブリュッセルにその本部を設置した。このシンジケートに加入しない限りソルベー法ソーダ製造技術の機密は公開されないが、加入すればそこから設計、建設および製造のすべてで指導を受けることができる一方、見返りとしてプラナモンド社から生産、出荷および価格などについて全ての指示を受けなければならないという仕組みになっていた。これは業界の支配体制を確立することをねらったもので、ソルベーが優れた技術者であると同時に経営の才にも恵まれていたことを物語っている⁴⁾。1880年から1900年のわずか約20年の間に、ソルベー・シンジケートは世界各国に支部や工場を設置してその工場で作られたソーダの販売網を全世界にめぐらし、1907年には世界のソーダ生産量の90%をその支配下におさめるに至った。一方、ルブラン法業者もこれに対抗したが劣勢はいかんともし難く年ごとに衰退していき、1920年代の始めには最後の工場

が閉鎖されるに至った。また、このソルベー法もそれから間もない1938年にアメリカ合衆国で天然原料の「トロナ」の大規模な天然鉱床が発見され、安価に炭酸ナトリウムが得られるようになるとその生産量はかなり減少することになる。

電解法は、良く知られた塩化ナトリウムの水溶液を電気分解することにより水酸化ナトリウムと塩素ガスおよび水素ガスを得る方法で、この水酸化ナトリウムを二酸化炭素と反応させるなどすれば炭酸ナトリウムを得ることができる。現代では、塩化ビニルなどの原料として多量の塩素が必要とされ水酸化ナトリウムが余剰になるため、一定量の炭酸ナトリウムがこの方法で製造される。

(4) トロナ(trona)

上記の「トロナ」とは炭酸塩鉱物の一種で、化学組成は $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムから構成される複塩で、粉碎、篩別後焼成することによってソーダ灰を得ることができる。一方、そのまま精製されてセスキ炭酸ナトリウムとしても食品添加物、洗剤などに使われている。トロナは大河や塩湖の周辺に産出し、特にナイル川下流域は古くから産出地として知られている。塩湖の例としてはケニアのマガディ湖、ボツワナのマカディカディ塩湖など、アメリカ合衆国ではカリフォルニア州のシアルス湖、オーエンズ湖などが有り、湖が干上がる過程で湖底に堆積した有機物から発生する二酸化炭素と、湖に周囲から流れ込み湖水中に含まれるナトリウム成分が反応することにより何100万年という年月を経て生成する。特に、アメリカ合衆国のワイオミング州からコロラド州、ユタ州にまたがるグリーンリバー周辺には地下240~490 mにトロナ鉱物の鉱床が存在しており、高純度なトロナの産地として知られている。この鉱床は縦横100 km以上という膨大な大きさの湖が干上がってできたもので、アメリカではこの鉱床が発見されて以降ソーダ灰はトロナを利用する方法

に切り替わったが、世界的には全生産量のうちおよそ28%がこのトロナを原料とするものになっている。その埋蔵量は約1000億トンで、現在のソーダ灰の世界需要の1000年分以上に相当するといわれている。

このトロナは組成的にも同様なものであり、また語源がアラビア語の「ナトロン」の略語であることから分かるように、(1)で述べた古代に使われていたナトロンと同じものであり、ソーダ灰原料が1000年以上の変遷を経て古代に使われていたものに戻ったことになり歴史的にも興味深い。

(5) 日本におけるソーダ灰の製造の歴史

日本における本格的なソーダ灰の製造は、1881年(明治14年)に大蔵省傘下の造幣寮(後の造幣局)と紙幣寮(後の印刷局)において西欧からの技術導入でスタートした。西欧では既にルブラン法とソルベー法との競争が始まっていたが、明治政府が選択できたのは既に時代遅れになりつつあったルブラン法であった。1885年(明治18年)には印刷局は王子に新しい工場を建設し、ソーダ灰などの製造を本格的に開始した。明治20年代中頃には国際的にソルベー法の優位が明らかとなりルブラン法が消滅していく中で、製品品質は粗悪で競争力に乏しく明治末期にはソーダ灰、か性ソーダ共に国内需要の一部を充足するに過ぎなかった。大正時代に入ると電解法による製造が本格的に開始され、また1916年(大正5年)にはソルベー法による製造も始まり1935年(昭和10年)には国内需要を充足するまでになった。ソルベー法では、前記(3)で示した二段階目の反応で生成する塩化アンモニウムは塩安と呼ばれ肥料になるため、第二次世界大戦後これをソーダ灰と同時に生産する塩安併産法が開発され、肥料として供給することで戦後の食糧増産に大きく貢献することになった。しかしながら、その後の塩安肥料の需要の減退と、貿易自由化の中で年々増加する輸入天然ソーダ灰との競争の結果、現在ではその生産量はかなり減少するに至ってい

る⁵⁾。

2. 炭酸カリウム

現在工業的には塩化カリウムを電気分解して水酸化カリウムを得、これを二酸化炭素と反応させることによって製造される。原料とする塩化カリウムは、塩化マグネシウムを主成分とするにがりの成分の一つであり海水から回収、製造される他、岩塩とともに内陸に閉じ込められた海水や塩湖から析出して鉱床を形成した鉱物であるカリ鉱石「シルビン(カリ岩塩)」として採掘されるが後者が大半である。

ガラス原料としては、古代イスラム地域においては前述のように8世紀以降のカリウム原料として草木の灰を使用することが行われたが、カリウム原料としての草木の灰の使用でより重要なのは中世以降のボヘミアンガラスにおいてである。ボヘミア地方では12世紀からステンドグラスが作られていたが、その後徐々に発達した工芸品としてのガラスである「ボヘミアンガラス」は、17世紀になってプラハを帝国の首都とした神聖ローマ皇帝ルドルフ2世の時代にその保護によって特に発展する。その頃まではアルカリ原料としては主にイタリアのジェノヴァから輸入される「海藻灰」由来のソーダ灰を使用していたが、その供給が途絶えることがあったことに加え主要原料の国産化をはかる目的もあって、近郊のシレジア地方の山地で伐採された木材から作られる木灰をアルカリ原料として使用するようになった。これが、後にボヘミアンガラスの特徴の一つとなる「カリガラス」の製造の始まりである。カリガラスは、ソーダガラスと比較し屈折率が高いために輝度が高い一方硬度が高いという特徴を持っており、これらの特徴はクラヴィール法と呼ばれる宝石をカットする方法を応用した回転砥石でガラスに直接絵柄が掘り込む方法に適しており、ボヘミアンガラスの価値を高めるのにも貢献した。

カリウムはドイツ語のKaliumから来ており、アラビア語の「草木の灰」al-qalyahを語

源とするアルカリの中のカリすなわち灰に由来する。草木の灰は、草木を壺 (pot) で焼いて灰 (ash) とすることから作られた合成語 potash と呼ばれたが、植物はほとんどナトリウムを含有しないことから主にカリウム塩であり、残りは主に水溶性の低いカルシウム塩である。これがナトリウム塩とは異なる物質であるという事は理解されておらず、ナトリウムとカリウムの塩の差異について明確に認識されるようになったのは 18 世紀、カリウムが単離されるのは 19 世紀に入ってからである。カリウムは英語では potassium と呼ぶが、これはこの potash にちなんで名付けられたものである。ちなみに、ナトリウム (Natrium) はラテン語に由来するドイツ語で、前述の天然ソーダの natron にちなんでいる。一方、英語では Sodium と呼ばれているが、これはラテン語の sodanum が語源で、頭痛に対して効能のある硫酸ナトリウムにちなんだもののようである。

3. リチウム原料

リチウムは、1800 年に発見された葉長石 (petalite; $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) の分析から 1817 年に発見された比較的新しい元素で、ナトリウムやカリウムが植物の灰などから発見されたのと対照的に鉱石の中から発見されたことから、ギリシア語で「石」を意味する lithos から lithium と名付けられた。ガラス原料としては、炭酸リチウムの形で使用されるのが一般的であり、上記葉長石のようなリチウム鉱物を硫酸と反応させて硫酸リチウム溶液とした後、炭酸ナトリウム溶液を添加して沈殿物として得られるが、高価なのが難点である。一方、葉長石やリシア輝石 (spodumene; $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) などが、より安価な酸化リチウム源としての目的の他酸化アルミニウム源として使用される場合もある。

リチウムは地球上に広く分布しており、前述の葉長石やリシア輝石などの火成岩、リチア雲母あるいはヘクトライト粘土 ($\text{Na}_{0.3}(\text{Mg}, \text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) は多くリチウムを含んでおり、リチ

ウム源として商業的に最も利用されている。一方、リチウムは水分蒸発量の多い乾燥した地域の塩湖などにおいて周囲から流れ込んだものが非常に長い時間をかけて濃縮され鉱床を形成することが知られており、そのような乾燥した塩湖にはボリビアのウユニ塩原やチリのアタカマ塩原、アルゼンチンのリンコン塩原などがある。これらの塩原はいずれも南米のアンデス山脈地域に存在するが、その理由はアンデス山脈が隆起した際に大量の海水がそのまま山の上に残されることになったのに加え、この地域が乾燥した気候でありまた流出する川を持たなかったことによりリチウムが濃縮され易い環境に有ったことによる。全世界の確認されたリチウム埋蔵量は約 900 万トンといわれているが、ウユニ塩原にはそのおよそ半分の約 540 万トン、アタカマ塩原にはその 27% の約 300 万トンなどこの 3 カ所合わせて全埋蔵量の約 80% が存在すると推定されている。一方、海水には 0.1-0.2 ppm と濃度は低いが総量は数 1000 億トンと非常に多く含まれている。海水中の濃度は他の元素と比べると比較的高くより低コストで回収可能なため、海水からの製造も検討されているが今のところ鉱物起源のものと比較するとコストが高く、実用化には回収コストの低減が課題である。

4. まとめ

以上述べてきたように、酸化ナトリウム、酸化カリウムはガラスの歴史と共に有ったと言っても過言ではなく、それらの中で特に酸化ナトリウムは石鹼など人類にとって非常に重要な材料の原料でもあったため、その原料の製造方法は文明の発達による工業化に伴って大きく変化してきた。一方、酸化リチウムはその発見が遅くまたその原料の量、調達も非常に限られたことから、ガラスの中でその利用は特殊な用途には必須な成分ではあったものの非常に限られてきたが、近年二次電池の材料として重要性が非常に高まっている。幸いなことにこれらの成

分は地球上に比較的多量に存在するので、今後
もガラスを含め人類に欠かすことのできない材
料の中の重要な構成成分であり続けることと思
われる。

引用：

- 1) 沢田貴史他, 「ポータブル蛍光 X 線分析装置に
よるシナイ半島出土ガラスの化学分析・2002
年度調査報告」, 川床陸夫編『エジプト・シナ

- イ半島ラーヤ・トゥール地域の考古学調査
2002 年度」, 60-65 (2002) 他
- 2) 日化協, 「化学はじめて物語」, No.2 ソーダ
製造技術
- 3) W. A. Weyl, "The Role of Sodium Sulfate in
Glass Manufacturing", THE GLASS INDUS-
TRIES, 24, 17-20, 39 (1943)
- 4) 東ソー, 「東ソー創業史」, 序章 創業前史
第一節 世界のソーダ工業
- 5) 日本ソーダ工業会ホームページより