

第 45 話〈製造法〉の要約と参考資料

第 45 話〈製造法〉の要約

大正時代の亜ヒ酸の製造法は、銀や銅や鉛の大規模精錬所で副産物としてつくる方法と、ヒ
鉍を産出する小規模鉍山に登り窯を築いて採る方法の 2 つがありました。前者は最新技術
を使っていたのに、伝統技法の後者には環境汚染対策がまったくなされていませんでした。

第 45 話〈製造法〉の参考資料

4 5 - 1 亜ヒ酸の製造

小山一郎、緒方乙丸共著「日本の鉍山」（内田老鶴圃発行、1958 年）P283~285 より

1 6. 砒素の製錬

2. 亜砒酸の製造

第 1 工程 粗亜砒酸の製造 硫砒鉄鉍を暗赤色位に焙焼すると（燃料は補助とし
て最初少し使うが、後は自燃する）、As の蒸気を発生し、温度の上昇につれ空気と作
用して亜砒酸が発生し、昇華して窯壁に沈着する。鉄は殆ど Fe_2O_3 となるが、少量
は砒酸鉄となる。

焙焼はマッフル炉または反射炉、或は簡易な土ガマ（5~6 連にする）で行う。炉
は亜砒酸（ As_2O_3 ）の回収に適する捕収室と煙道とを直結する。マッフル炉では煙道
を十分に冷却することが肝要である。亜砒酸は錫、銅等の製錬煙灰からも副産物とし
て得られる。

第 2 工程 粗亜砒酸の精製 上記の粗亜砒酸には不純物が多いから再昇華（仕上
炉）して精製する。この昇華用反射炉には普通ガスを燃料とする。

揮発した亜砒酸蒸気は非常に有毒であるから、手、顔、眼、鼻等は木綿や泥を塗っ
て保護し、発汗する程度に労働させないことである。そして作業後はよく洗浄し、新
たに沈殿せしめた第二水酸化鉄を、顔や手等の露出部分に指で擦り込むのがよい。要
するに亜砒酸の精製は、精製炉に粗製亜砒酸を入れて再蒸留して凝縮せしめればよ
い。

白色の砒素ガラスから As を回収するには、それが塊状に熔融する程度の温度まで
熱すれば As は昇華する。

亜砒酸の簡易な製造法は、山地の 15 度~20 度位の山の斜面に、5 段位の土窯を、
最初は大きく次第に容積を小さく造り、最初の焼窯で焙焼すればよい。

4 5 - 2 精錬所の副産物

日本鉍産誌Ⅱ

硫酸鉄鉍は単独で自山で焙焼して亜硫酸を製するか、或いは製錬所で亜硫酸に製錬されるが、後者の場合その方法により (1) 硫酸鉄鉍を伴う金銀或いは銅鉍の製錬の際その煙灰中からコトレル集塵器で回収する亜硫酸及び (2) 選鉍砒精鉍を直接ヘレシヨフ廻焼炉又はロータリーキルン廻転炉で焙焼して製する亜硫酸がある。これを例示すると次の通りである。

製錬所	製錬法	買鉍先鉍山名及び鉍石の種類
日立	コトレル	大谷・六黒見・乙女石・赤牛・鈴庫 (金銀鉍に伴う硫酸鉄鉍)
足尾	コトレル	足尾 (かじか鉍床の硫酸銅鉍)
神岡	コトレル	下の本 (金鉍に伴う硫酸鉄鉍)
直島	ロータリーキルン	尾平 (銅鉍に伴う硫酸鉄鉍)
佐賀関	ヘレシヨフ	土呂久・松尾・都野津 (錫金銀及び銅鉍に伴う硫酸鉄鉍)
	コトレル	金瓜石 (硫酸銅鉍)

4 5 - 3 自山焙焼の歴史

横井英紀・川原一之「亜硫酸焼きの歴史としくみー土呂久鉍山の場合ー」(「鉍毒資料第1号」、1980年1月、土呂久・松尾等鉍害の被害者を守る会発行) より

1. 露天方式

「古老の語るところによると、野外に木材を堆列して之に点火し、其上に鉍石を置き、その上に湿した藁^{わら}を覆い置き、藁の裏面に附着する白色の亜硫酸を採集し居たと」(「畑迫村誌」より。「笹ヶ谷周辺砒素汚染地区住民健康調査関係資料」から孫引)

2. 炭焼き窯方式

「土にて塗上げ内に薪を入、又四方にも薪を積み、又其内に青松葉を敷き、其真中へクサリ(砒鉍のこと)を入れ、上に古き藁^{わら}を幾重も被せ覆ひ、其上を泥にて塗り、^{きて}扱煙穴より火を入、また煙穴をも土にて塗り塞ぎ、むし焼きにする也、かくの如くすれば、クサリの中なる金かたまりて、砒霜^{ひそう}上へ登る也、扱幾日も焼尽して、後火の消るを^{とく}窺^{そめ}ひて、夫より十五、六日も過てのち、上の土を鉄にて掘発して見るに、むしろの裏に貼て五、六寸ばかりある石の如き物あり、砒毒なり……」(原道円「墨海山筆」1792年より。佐々木正勇『石見銀山鼠捕』について)から孫引き)

3. 登り窯方式(土呂久鉍山で戦前使われた。「旧窯」)

「約20度の斜面に石積みで築かれていた。焼く効率をよくするため、硫酸鉄鉍を粉

にし丸くぬり固めた団鉱や、砕いた鉱石は、窯の上のせ前もって乾かしておく。窯の上部に円形の穴があり、鉱石を落として積んだ。薪と鉱石を入れ終わると、石と粘土で（入口を）封鎖。火をつけて、風穴を調整しながら、7日～10日間。収砒室は3つあり、第1室は99%の高純度の亜砒がとれた。煙突は松の板（厚さ1cm）。煙突にカヤの笠をかぶせた。亜砒が煙とともに出るのを防ごうとしたらしいが……。笠は亜砒の結晶で真っ白だった、と。つまり空気中に飛散していたわけだ。焼きあがると、（厚み2cmの松板のふたを開けて）穴からもぐり込んで、全身真っ白になり、亜砒の粉を集めた。」（妹尾河童作イラスト「亜砒焼き窯」についての注釈より）

4. 連続焙焼方式（土呂久鉱山で戦後に使われた。「新窯」「試験窯」）

「1日に鉱石2トンの処理能力をもつ連続操業可能な円筒型堅型炉である。高さ3メートル、直径1.5メートルの焙焼炉の内部は耐火レンガ張りになっており、円筒型側壁には6カ所ずつ3段に設けられた18個の通気口をもち、火床として鑄鉄製のロストルを使用した。焙焼炉の上部には、直径65センチメートルの鉱石入口が設けられている。収砒室は石築、粘土目地づめの壁面、鉄板製の天板とそれを支える鉄鋼材からなりたっている。焙焼炉充填に際しては、火床であるロストルの上に小石、砂利をしき、その上に火をつけた木炭をしきこむ。さらに木炭と鉱石を混ぜたもの、コークスと鉱石の混ぜたものの順に充填、焙焼させる。鉱石より気化した硫黄酸化物、亜砒酸を含む煙は煙道を経て収砒室にたまり、亜砒酸は白い結晶となって沈積する。」（横井英紀、川原一之「亜砒焼きの歴史と仕組み—土呂久鉱山の場合—」P5より）

45-4 亜砒焼きの実験

川原一之著「浄土むら土呂久」P138より

準備するのは、七輪と木炭、それに硫砒鉄鉱。古くは^{よせき}礬石、砒石と呼ばれた鉱石である。この鉱石はたいへんやわらかいので、金槌でたたくとすぐ割れる。粉々に砕けた中から指先大のかけらを二、三個、七輪におこした炭火の中へくべてみる。この鉱石はたちまち黄色い煙をあげて燃え始める。やがて煙の色が白く変わったころ、何か色のついたものを煙の中へ差しこんでみるとよい。七年ほど前、テレビ局の取材班がこの実験のもようを撮影した。時期は六月の末、七輪を置いた庭先にちょうど大輪のダリアが色あざやかに咲き誇っていた。かわいそうだったが、ダリアの花に実験台になってもらった。七輪から白い煙がたち昇る。その煙の中へ、茎から折ったダリアの花を差しこんだ。一分、二分、三分、時間をはかって取りだすと、なんと真紅の花びらが一面真白に変わっているではないか。よく見ると、変色したのではない。花びらの表面に純白の粉がいっぱいふいているのである。この粉が亜砒酸だった。白色、無味、無臭。花びらに付着した亜砒酸の粉をふるい落とせば、何人もの人を殺す量になったはずである。いとも簡単につくられる猛毒物な

のだ。

