

## 財団法人 金属系材料研究開発センター

■1995.10 No.108

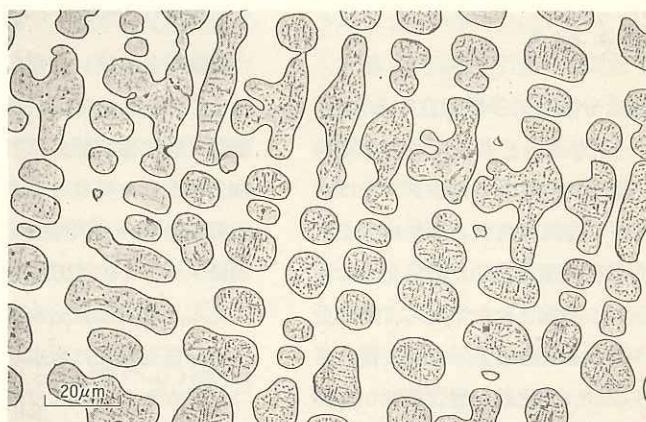
### TODAY 主要記事

- 電炉ガストからの亜鉛回収法 ..... P 2
- 第2回超高純度ベースメタルに関する国際会議(UHPM-95)に参加して... P 4



財団法人 金属系材料研究開発センター

理事長 神崎昌久



50%Cu-43%Fe-7%Al合金の凝固組成の断面(写真提供:新日本製鐵先端技術研究所)

当センターは、材料に関する広く深い経験と知識を結集して、材料の無限の可能性を探査する場として、産官学の識者の提言と通商産業省のご支援で1985年10月に設立されています。従って、本年10月で設立10周年を迎えることになります。センター設立後は、関係各位の皆様の厚いご支援・ご協力と研究者・スタッフの真摯な努力により、着実に業務は進展し、成果を生み出し、名実ともに金属系材料の研究開発の推進母体としての地位を築きつつあります。

金属系材料は省資源・省エネルギー・地球環境等の観点から、従来の材料設計やプロセスを抜本的に見直して、より適応した新材料・新プロセスの開発を進めるとともに、独創的な技術を自らの力で開発して、わが国はもちろん国際社会に貢献する使命をもっていると認識しています。

省エネルギー・資源のリサイクル・地球環境等に関しては、グローバルな課題として大きく取り上げられ、各国で真剣に議論されはじめています。

価格革命の進行、自由競争の激化、アジア諸国の台頭、円高の進行、そしてアメリカ企業の復活等、急激な経営環境の変化のなかで、わが国の素材産業のコスト負担は大きくなり、採算は悪化しています。また世界の新しい流れは、自由化・規制緩和・ボーダーレス化へと急速に進んでおります。これからは変化と競争に打ち勝ち、発展させ

るエネルギーをもたない産業・企業は衰退につながるのみだと思います。

このような状況下において、当センターの果たす役割は極めて大きいと考えています。研究・開発を着実に成果に結びつけることは当然ありますが、コスト意識を強め、開発スピードを早めることは、開発の大きな要素であるとの認識で、開発に取り組んでいます。

金属系材料は、産業の基礎素材として広く使用されており、今後ともマーケットは大きく展開されると思いますが、ユーザーニーズはますます高度化、多様化しています。これらに対して、個別企業で対応することは、ニーズ把握のむずかしさ、開発費あるいはリスク負担の大きさ、研究者・資金の不足等、企業ベースの範囲を超えるケースも多くあります。従って、産官学が連携して開発を進めることは、極めて有意義であります。各テーマについて、解決すべき厳しい技術課題も多くありますが、私どもは挑戦する意欲と新しい学習で英知を結集し、切磋琢磨して、技術革新を担う中心的な存在となり、さらにセンター設立の意義を一層高めるため、この10周年を1つの契機として、一同、一体感・使命感・情熱をもって、さらなる発展を期すべく決意しているところであります。

諸先輩・関係各位の皆様の叱咤激励とご指導・ご支援をお願い申し上げます。

# 電炉ダストからの亜鉛回収法

東北大学名誉教授・埼玉工業大学客員教授 阿座上竹四



本稿は平成7年2月27日に、新製鋼プロセスフォーラム研究推進部会において、阿座上教授が講演された内容の概略である。

## 1. まえがき

全国に分散して多数存在する100%スクラップを原料とする、いわゆる電炉製鋼工場から発生する電炉ダストは、スクラップ中に含まれる亜鉛成分が電炉の高温と高還元性のために完全に還元揮発し、濃縮されたかたちで酸化亜鉛20%前後を含むこととなる。従ってその主成分、酸化鉄と酸化亜鉛からの両成分の合理的な回収法の選択は、成分溶出の可能性のために、そのまま廃棄

できないダストの安定化処理を兼ねて量が多く、かさばるかゆえに重要な技術的課題となっている。

## 2. ダスト処理の技術的基礎

現在行われている電炉ダスト処理は一、二の例外を除き、既存の乾式亜鉛製錬工程に直接亜鉛原料の一部として加えるか、ロータリーキルンによる還元揮発を行い、酸化亜鉛として濃縮し、製錬メーカーに売却する方法が大部分である。前者は鉄分が造渣成分となるために添加量には限度があり、後者もコストがかかる割には製品は単なる亜鉛原料に過ぎず、鉄分の回収も不十分である。

図-1に酸化鉄、酸化亜鉛の炭素還元の平衡図を示す<sup>1)</sup>。図中ドットで示した範囲は、密閉型亜鉛製錬に許される温度・ガス組成を示すもので、この条件では酸化鉄はほぼすべて還元されると考えてよい。

斜線で示した範囲は、溶鉱炉亜鉛製錬 (ISP) の場合で、吹き込み空気のために  $P_{Zn}$  は低く、FeOは溶融スラグとなるので、還元された固体鉄によるタップホール閉塞を避けるため、比較的高温、低還元性に移行する。

電炉ダスト処理の立場から考えると、ZnO、FeOともに還元し、それぞれを金属状態で利用できることが理想と思われる。図からわかるように平衡論的に

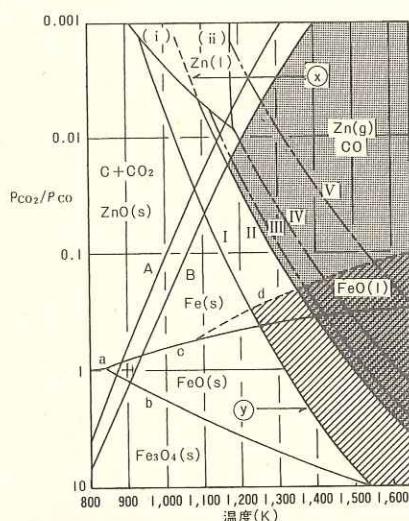


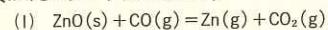
図-1 ZnO、FeOのC還元平衡図

表-1 電炉ダスト組成と存在形態の一例 (%)

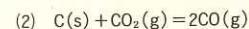
Zn	Fe	Pb	SiO <sub>2</sub>	CaO
32.3	20.1	2.93	2.90	1.38
Cl	F	C	Cu	S
6.80	0.20	1.0	0.27	2.88

Znの存在形態: ZnO、ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

### 〔反応式と平衡の条件〕

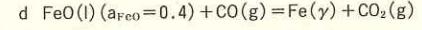
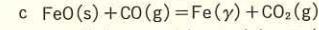
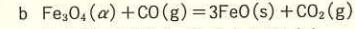
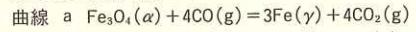


曲線	I	II	III	IV	V
$a_{ZnO}$	1.0	1.0	0.1	0.05	0.01
$P_{Zn}$	0.06	0.45	0.06	0.06	0.06



曲線	A	B
$P_{CO} + P_{CO_2}$	0.20	0.55

### (3) 酸化鉄の還元平衡



### (4) Zn(l)の安定範囲

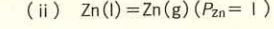
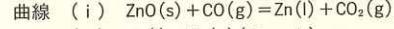


表-2 金属鉄による還元の平衡亜鉛蒸気圧

T(°C)	P <sub>Zn</sub> (atm)
700	$2.85 \times 10^{-4}$
800	$2.73 \times 10^{-3}$
900	$1.78 \times 10^{-2}$
1,000	$8.61 \times 10^{-2}$
1,100	$3.32 \times 10^{-1}$
1,200	1.06
1,300	2.95

はこれは容易であるが、どのような反応装置を用いるかが課題である。

表-1に電炉ダスト組成の一例を示す。この試料は亜鉛分がやや高めであるが、鉛、銅等を少量含有し、特に塩素とフッ素を含んでいる点が注目される。このため、亜鉛の還元揮発を行う前に予備処理として水洗処理を行っている例がある。少量随伴元素中鉛、亜鉛と挙動をともにし、銅は鉄とともに残留することになる。

### 3. 鉄還元揮発法

新しい亜鉛還元法として「鉄還元揮発法」と呼ばれる方法が提案されている<sup>2)</sup>。これは酸化鉄、酸化亜鉛の混合物を出発原料とし、まず第1段反応では比較的低温、高還元性の雰囲気下でCO還元により酸化鉄のみを還元する。次に第2段反応は高温下で、金属鉄により酸化亜鉛を還元して金属亜鉛ガスを得よ

うという方法である。この方法の原理は、図-1においてFeO-Fe還元平衡の温度依存性とZnO-Znのそれとが逆向きであることを利用するものである。

図-2は本質的に図-1と同じ図であるが、還元剤としてのCOの補給にかかるBoudouard平衡の曲線は省いてある。図左上部のドットの範囲は、酸化鉄のみが還元される第1段反応に好適な条件を示している。第2段と書いた斜線範囲はガス組成には無関係であるが、高温において酸素との親和力が亜鉛と鉄では逆転することが示されている。従ってここでは第2段反応が進行することとなる。表-2に第2段反応で得られる亜鉛ガスの平衡蒸気圧を示す。1,200°Cではほぼ1気圧を呈することがわかる。

### 4. 電炉ダスト処理への適用

表-1に示した電炉ダストをプリケ

ット試料として鉄還元揮発法を適用し、小試験を行った結果を図-3～5に示す<sup>3)</sup>。図-3は第1段反応を700～800°Cで行ったもので、2時間で90%以上の鉄が還元される。

一方、亜鉛は700°Cではほとんどそのままであり、800°Cでは初期に揮発がみられるものの、その後はほとんどとどまっていることがわかる。

図-4は、第1段反応を行った試料を用いて、900～1,100°C減圧下に保持して第2段反応を行わせた結果を示すもので、1,100°Cでは極めて急速に亜鉛が還元揮発されることがわかる。減圧に保持することは実験的には容易であるが、技術、コスト両面で工業化のマイナス要因となることが考えられることから、N<sub>2</sub>をキャリヤーガスとして流した実験の結果を図-5に示した。高温にすることによって相当カバーできることが示されている。

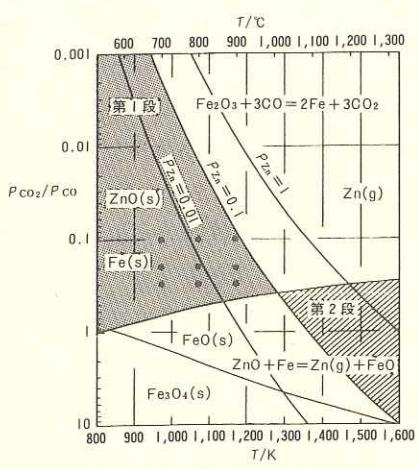


図-2 鉄還元揮発法の原理

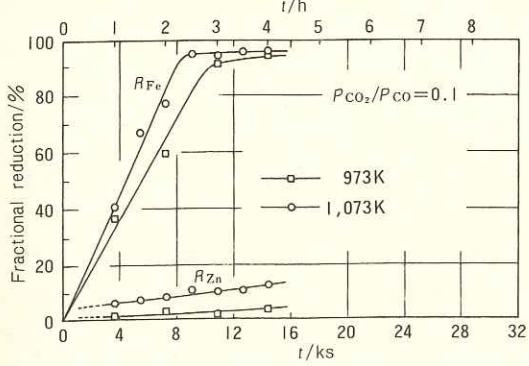


図-3 第1段還元に及ぼす温度の影響

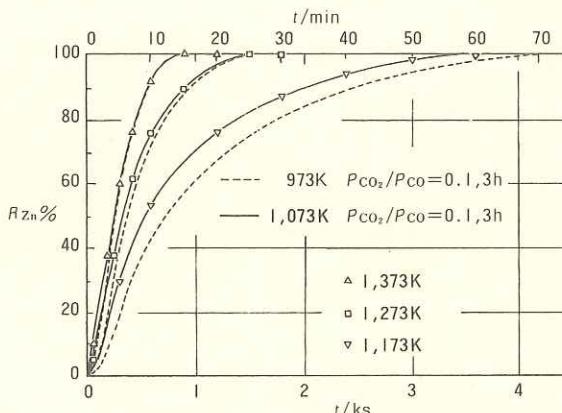


図-4 第1段のあと、第2段還元を行った結果

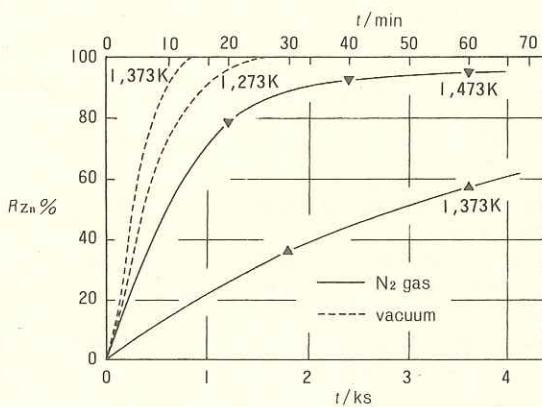


図-5 N<sub>2</sub>をキャリヤーガスとして用いた場合

## 5. オンサイトリサイクル

電炉ダストは多量に発生するので、本来、集中処理するのがコスト上是有利であるが、嵩比重が小さく、多個所からの集荷・運搬には費用がかかり過ぎるのが難点である。従って小規模処理に適した方法があれば、発生現地で処理するオンサイトリサイクルが望ましい。その場合、還元鉄分は電炉へ繰り返し、亜鉛分は金属亜鉛地金として回収するのが、経済的メリットを増大させることになる。

のようなプロセスの1つとして、工場の主プロセスに余剰の低カロリー廃ガスとしてのCOと、利用できる廃熱がある場合に前記の鉄還元揮発法が利用できるのではないかと考えられる。しかし、工業化に当たってどのような装置を用いるかが今後の課題である。

亜鉛乾式製錬では、亜鉛蒸気をいかにして再酸化を防ぎながら凝縮させるかが、どのプロセスでも困難な課題であるが、鉄還元揮発法で減圧を使えば生成ガスは100%亜鉛蒸気のみなので、凝縮は極めて容易かつ高効率に行えることが予想できる。N<sub>2</sub>をキャリヤーガスに用いてもそれほど状況は変わらないはずである。

## 6. むすび

電炉ダストの処理による含有成分の回収は、資源有効利用と環境汚染防止の両面から重要な課題の1つといえる。既存の技術に新しいアイデアを加えて、世界に先駆けて処理技術が確立されることが期待される。

### 参考文献

- 1) 矢沢彬編 「非鉄金属製錬」 日本国金属学会 (1980) p.108
- 2) 伊藤聰、阿座上竹四「酸化亜鉛の鉄還元揮発反応、鉄還元揮発法による亜鉛製錬の基礎研究」(第1報) 日本国金属会誌 104巻1203号 (1988) pp.297~302
- 3) 伊藤聰、阿座上竹四「製鋼ダストからの金属亜鉛回収」同上(第3報) 日本国金属会誌 104巻1209号 (1988) pp.821~827

## JRCM REPORT

### 第2回超高純度ベースメタルに関する国際会議(UHPM-95)に参加して

(株)フジクラ 基盤材料研究所主任研究員 田辺信夫

第2回の「超高純度ベースメタルに関する国際会議(UHPM-95 : The 2nd International Conference on Ultra High Purity Base Metals, 1995)」が6月13日から16日までフランスのサンテチエンヌ鉱山大学(EMSE : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, France)において開催された。

サンテチエンヌはフランス中部の山岳地にある町で、パリからリヨンまでTGV特急で約2時間、リヨンでローラル線に乗り換えて、アルプスとは反対の西に向かって、山のなかを1時間余り走ったところにある。かつては鉱山で栄えた町で、昔はパリっ子から煤煙で汚れた『黒い町』と呼ばれていたそうだが、1970年代に閉山となってから建物は白く磨き上げられ、いまは空気の澄みきった清楚な感じのする町になっている。緑が多く、日中でもまるで早朝のように小鳥がさえずっていたのが印象的だった。周りにはミネラルウォーターで有名なビシーや、巡礼の地リュピュイ等がある。リュピュイへは会議の遠足で訪れることができ、歴史の迫力を肌で感じることができた。

UHPM会議は、日本の超高純度ベースメタルに関する研究者、技術者が未来を望み、世界へ呼び掛けることによって発足した国際会議で、この分野に焦点をおいたユニークな国際会議となっている。第1回の会議は、昨年の5月にJRCMの主催によって北九州市で開催され、世界各国から予想を上回る多くの研究者が集まり、この分野に新たな1ページを切り開いた。第2回となった今回の会議も当初予定を上回る

111名の参加があり、4日間にわたって熱心な討論が交わされた。

100名くらいというと決して大きな国際会議ではないが、私はこのくらいの規模の国際会議が好きである。

本会議を主催するに当たって多大の労を払われた、サンテチエンヌ鉱山大学のLe Coze教授はじめ同大学の事務局関係者に深く感謝いたします。また会議参加者のなかに「金属学者の新しい挑戦に対して、フランスの産業界、学界がこのように大きな支援を払い、リーダーシップを發揮されたことの意義は大きい」とのコメントもうなづけた。各国から共通の関心をもった人々が一か所に集まり、ある種の運命共同体として互いの生活、文化にまで話が及ぶとき、いろいろ準備も大変だったけど、はるばるやって来てよかったと心から思う。MRS(Materials Research Society)のような巨大会議にはそれなりの特色もあるが、同じ空気を共有しているという喜びは感じられない。

今回の会議には世界14か国からの参加があり、その内訳は、フランス(58名)、日本(20名)、ドイツ(7名)、スロバキア(4名)、USA、UK、ポーランド、チェコ、ウクライナ(各3名)等で、発表論文数は合計62件(オーラル25件、ポスター37件)、日本からの発表は14件(オーラル8件、ポスター6件)であった。開催国フランスからの参加・発表が多いのは当然として、日本からの参加・発表が3位のドイツを大きく引き離したことは注目に値し、この分野に対する日本の関心と貢献が極めて大きいことをあらわしている。

一方、USAからの参加者は意外に少



レセプション風景

なく、それに対し旧東側諸国からの参加者が多かったことが印象に残った。

会議のテーマを以下に記す。

- (1)高純度化技術
- (2)高純度金属の分析技術
- (3)高純度化のための装置技術
- (4)高純度金属の性質
- (5)高純度金属への元素添加効果
- (6)工業的応用

全般的な傾向として、欧米からの発表には高純度化の意義（思想）や分析技術に関するものが多く、日本からの発表には装置技術、性質、元素添加効果等、実際に高純度金属をつくる技術、それを手にして調べた結果等が多かったように感じた。表から見る限り、日本の高純度金属の作成技術・研究はトップを走っているように感じられる。

以下、筆者が興味をもった発表をいくつか紹介してみたい。

ホットな話題は、やはり今年も東北大学金属材料研究所の安彦助教授によるFe-50wt%Crの研究であろう。“Hot Ductility and High Temperature Microstructure of High Purity Iron Alloys”と題した講演のなかで、高純度Fe-Cr合金の高温延性等が発表され、高純度化することによって475°C脆性や $\sigma$ 相脆性は起こらなくなることが示された。質疑は「なぜ起らなくなるのか」に集中し、それに

対する「その機構はまだ明らかでない」「われわれは新しい状態図を描かなければならぬ」等の言葉に、会場内は興奮とロマンに満たされた。

もう一つ、常識を覆す発表が広島電機大学の紀教授によってなされた。“Anisotropy of Electrical Resistivity in High-Purity Aluminum Single Crystals”と題した講演で、「7N級の高純度アルミニウム単結晶の電気抵抗(4.2K)には異方性があることが明らかとなった。結晶方位によってその差は最大で約2倍にもなる」等の実験結果が示された。従来の物性物理学では、FCC、BCC金属の電気抵抗は等方的と考えられてきたが、高純度化することによって初めて物質の眞の姿が見えたということができる。

マックスプランク金属研究所のA.Seeger教授は、“The Effect of Foreign Interstitial Atoms on the Flow Stress of Refractory Body-Centred Cubic Metals”と題して、転位論の立場から講演を行った。BCC金属の変形応力を説明する理論的モデルとして彼が提唱したキンク対形成モデル(KPFモデル)について述べ、それによって計算した値は高純度試料(W, Mo)を用いた実測値とよく一致し、誤差は1~2%以内となることを示した。

また、今回の会議の議長を務められ

たサンテチェンヌ鉱山大学のJ.Le Coze教授と彼のグループは、高純度鉄の粒界構造に及ぼすS、Cの影響、高純度FeAl金属間化合物鉄塊におけるBの偏析、高純度304L鋼の耐孔食・隙間腐食性について発表した。

以上、紙面の都合でごく一部しか紹介できないのが残念だが、会議中、講演会場、ポスター会場は活発な討論であふれていた。会議の合間に工夫の凝らされたソーシャル・イベントが用意され、円卓でワインを飲みながらのゆったりした昼食(毎日!)、サンテチェンヌ鉱山跡の見学、リュピュイへの遠足、現代美術館でのコンサートとバーンケット、山頂ロッジでの夕食等々、楽しい時間のなかで多くの人々と話す機会をもつことができた。現代美術館の大きな壁面ガラスを通して、ホールに流れ込んできた夕日のオレンジ色の光は一生忘れられない。

次回の「第3回超高純度ベースメタルに関する国際会議(UHPM-96)」は、マックスプランクのA.Seeger教授が議長を務め、シュツットガルトにおいて、1996年秋に開催される予定である。



鉱山博物館前の銅像

## INFORMATION

### 株レオテックの特許について(その4)

＜連続製造：単ロール攪拌2＞

No.	公開年月日	公開番号	発明の名称	発明の概要	共有者
28	6年5月10日	特開平06-126388	半凝固金属の製造方法	単ロールと固定壁の隙間間隔を、粘性に応じて調整する方法。平らの粘度式及び溶湯のヘッド式等を使用。	

＜保持＞

No.	公開年月日	公開番号	発明の名称	発明の概要	共有者
29	4年3月23日	特開平04-088132	半凝固金属の処理方法	半凝固金属の製造装置と加工装置の中間に、攪拌しつつ固液共存状態に保持しておくことを特徴とする処理方法。結晶粒が丸くなり流動性が向上する。	
30	4年3月23日	特開平04-088133	半凝固金属の保持方法	固液共存状態の保持容器において、溶湯中の初晶粒の分断を維持するために、200~500rpmの強攪拌を行う方法。200以下では効果なし、500以上では雰囲気ガスの巻き込み大。	
31	4年3月23日	特開平04-088135	半凝固金属の保持装置	固液共存状態の保持容器において、攪拌子をセラミックヒーターとする方法。ランタンクロマイト、ベリリア、マグネシア、ジルコニア、etc.	

## ANNOUNCEMENT

### 活動報告

#### ■第37回運営委員会

日時 9月11日(月) 14:00~16:00  
議題 1 理事・審議員・評議員の退任及び新任

- 2 委員会規定の改訂
- 3 基本計画部会報告について
- 4 創立10周年記念行事予定他

#### ■第108回広報委員会

日時 9月12日(火) 16:00~18:00  
議題 パンフレット問題他

#### ■第53回国際委員会

日時 9月1日(金) 15:30~17:00  
議題 1 ASM Materials Databaseとの契約について  
2 英文JRCM NEWS28号について他

#### ■第35回調査委員会

日時 9月13日(水) 15:00~17:30  
議題 1 各調査部会の活動状況(既存、新規、日機連委託、サロン)

2来年度以降の新規テーマ案について他

#### ●第11回電子・電機材料(EEM)部会

日時 9月25日(月) 14:00~17:00  
議題 1 講演「東芝における環境問題への取り組み」

(株)東芝技術企画部長 丸本修氏

2 平成7年度末までの調査計画について

#### ●第9回金属系二次資源有効活用部会

日時 9月26日(火) 13:30~17:00  
議題 1 各グループからの報告及び討議  
2 プロジェクト化への取り組みについて他

#### ■スーパーヒーター用材料開発プロジェクト運営委員会

日時 9月14日(木) 11:00~12:30  
議題 1 平成6年度委託業務報告  
2 平成7年度研究開発計画他

#### ■第26回スーパーヒーター用材料技術委員会

日時 9月1日(金) 13:30~17:30  
議題 1 平成6年度成果報告書

2 パイロットプラントの概要と試験要領

3 パイロットプラント供試材試作状況

4 平成7年度研究開発進捗状況  
5 最終年度までの研究開発計画

#### ■アルミニウムリサイクル技術研究会議

日時 9月7日(木) 10:00~12:00  
議題 1 平成7年度研究開発計画・平成8年度予算

2 参加各社の本プロジェクトへの取り組み  
3 平成7年度海外調査計画等

#### ■第1回アルミニウムリサイクル技術委員会

日時 9月5日(火) 13:30~15:30  
議題 1 平成7年度研究開発計画・平成8年度予算

2 参加各社の本プロジェクトへの取り組み  
3 平成7年度海外調査計画等

#### ●アルミニウムリサイクル技術部会

日時 9月4日(月) 13:30~17:30  
議題 平成8年度予算動向他

## 編集後記

戦後50年が過ぎ、技術においても一つの区切りの時期がきたような感もいたします。戦後の復興発展は素材産業によるところが大であり、今後の発展も素材産業が基幹になるものと考えます。そのためには素材産業にとって先端科学技術を開発し、それを応用することの重要性が増すと考えます。当セン

ターもこの10年で材料・産業技術から物質の本質や環境等に関する案件が増えつつあります。これからの中は先端科学技術と材料技術との融合に関し、テーマ・プロジェクトの提案・運営に当センターの役割が一層増すものと考えます。JRCM NEWSがこのような情報の発信元になれるように頑張るつもりです。(K)

広報委員会 委員長 小林邦彦  
(編集部会) 委員 安田金秋／佐藤 駿  
荒 千明／高木宣勝  
川崎敏夫／小泉 明  
佐々木晃／鹿江政二

The Japan Research and Development Center for Metals  
JRCM NEWS/第108号

本誌は地球環境保全を考慮し再生紙を使用。  
本書の内容を無断で複写複製転載することを禁じます。

発行 1995年10月1日  
編集人 財団法人 金属系材料研究開発センター広報委員会  
発行人 鍵本 潔  
発行所 財団法人 金属系材料研究開発センター  
〒105 東京都港区虎ノ門一丁目26番5号 虎ノ門17森ビル6階  
TEL (03)3592-1282(代) / FAX (03)3592-1285