溶融 Cu-Zn-Fe (鉄飽和) 合金と共存する 各種スラグ中への亜鉛の溶解について*

Supachai Surapunt¹ 武田 要一² 板垣 乙未生³

Dissolution of Zinc in CaO-SiO₂-FeO_x Slag Coexisting with Liquid Cu-Zn-Fe (Iron-Saturation) Alloy

by Supachai SURAPUNT¹, Yoichi TAKEDA² and Kimio ITAGAKI¹

1. Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, Aoba-ku, Sendai 980

2. Faculty of Engineering, Iwate University, Ueda, Morioka 020

As a fundamental study of a new zinc smelting process using liquid copper for a smelting medium to recover zinc in a liquid Cu-Zn base alloy, distribution ratios of zinc, $L_{Zn}^{s/c}$, between liquid Cu-Zn-Fe (iron-saturation) alloys and CaO-SiO₂-FeO_x slags were determined at 1,473 and 1,523 K, under varying zinc content in the alloy from about 0.5 to about 30 mass% and varying Q ($Q = \%CaO / (\%CaO + \%SiO_2)$) of the slag from 0 to 1.

$L_{Zn}^{s/c}$ for the alloy with a low zinc content about 0.5 % is almost constant against %FeO_x in the slag and decreases with increasing Q . The activity coefficient of ZnO in the slag, (γ_{ZnO}), which was calculated from the measured $L_{Zn}^{s/c}$, increases with increasing Q and is about 3 at $Q = 0.42$.

$L_{Zn}^{s/c}$ for the alloy with a high zinc content more than 1 % increases monotonously with the zinc content. The calculated (γ_{ZnO}) is almost constant against the zinc content. This suggests that ZnO in the CaO-SiO₂-FeO_x-ZnO slag approximately obeys a Henry's law up to the relatively high concentration of ZnO. (γ_{ZnO}) increases with increasing Q and is about 5 at $Q = 1$.

Based on the obtained $L_{Zn}^{s/c}$, the fractional distribution of zinc between the alloy, slag and gas phases was calculated for the newly proposed process to recover zinc by means of the smelting medium of liquid copper.

KEY WORDS: New Zinc Smelting Process, Cu-Zn-Fe Ternary Alloy, CaO-SiO₂-FeO_x Slag, Activity Coefficient of ZnO, Distribution Ratio of Zinc

1. 緒 言

数気圧以上の高圧下で亜鉛焼鉱を炭材により還元すると金属亜鉛が得られるが、還元亜鉛は気相に行く割合が高く、融体としての収率は低いことが熱力学計算により示唆される。そこで、著者らは、溶銅のように亜鉛の活量を下げるものを媒体として用いることにより融体の収率を高めることを企図し、「亜鉛の高圧還元融体採取法」と呼称するプロセスを提案した¹⁾。この方法では、還元炉出の30~40 mass% の多量の亜鉛を含有する溶融 Cu-Zn 基合金から揮発により亜鉛を回収し、残存物 (溶銅) は還元炉に戻して循環利用される。

本プロセスの基礎研究として、銅と亜鉛をベースとする溶融合金とスラグ、ガスなどの溶錬諸相間における元素の分布挙動や、

合金融体からの亜鉛、鉛、鉄などの分離技術など、循環媒体として用いられる銅の合金融体に関する研究が重要である。これらの基礎研究の一環として、著者らは、Cu-Zn-X (X: Ag, Au, Pb) 3 元系²⁾や Cu-Zn-Fe 3 元系³⁾の合金融体の成分活量を測定した。本報では、最大で 30 mass% 近くの亜鉛を含有する溶融 Cu-Zn 合金と CaO/SiO₂ 比の異なる各種スラグを鉄るつば中にて 1,473 K ないしは 1,523 K の温度で共存させ、スラグ中の亜鉛溶解量、ZnO の活量係数などと Cu-Zn-Fe (鉄飽和) 合金中の亜鉛濃度の関係について調べた。なお、0.5 mass% 程度の微少の亜鉛を含む Cu-Zn 合金と各種スラグとの 1,523 K 以上の高温域における平衡関係については、著者の一人が最近報告しているが⁴⁾、1 mass% を大幅に越える亜鉛濃度を有する Cu-Zn-Fe (鉄飽和) 合金と共存するスラグ中の亜鉛の溶解については他にデータが見あたらない。

2. 実験方法

鉄るつばを用い、1,473 K ないし 1,523 K において CaO-SiO₂-FeO_x 系スラグと溶融 Cu-Zn-Fe (鉄飽和) 合金を共存させた。合金の呈する亜鉛蒸気圧の大きさに応じて、(a)試料をアルゴンガス下に曝す開放系 (低亜鉛濃度合金の場合)、(b)試料を鉄る

* 1995 年 1 月 26 日受付 3 月 13 日受理 平成 6 年度資源・素材学会春季大会で発表

1. 東北大学研究生 素材工学研究所 (金属学研究特別コース)

2. 正会員 工博 岩手大学助教授 工学部材料物性工学科

3. 正会員 工博 東北大学教授 素材工学研究所

〔著者連絡先〕 FAX 022-217-5211 (東北大学・素材研)

キーワード: 亜鉛の乾式新製錬法, Cu-Zn-Fe 3 元系合金, CaO-SiO₂-FeO_x 系スラグ, ZnO の活量係数, 亜鉛の分配係数

つばごと透明石英容器中に真空封入する閉鎖系（中・高亜鉛濃度合金の場合）の2種類の実験を行った。

試薬炭酸カルシウムを分解して得た酸化カルシウム、試薬のシリカ、酸化第二鉄、電解鉄粉を所定量混ぜスラグ試料とした。合金としては、真空アンプル中で溶製した亜鉛濃度の異なる各種のCu-Zn合金を用いた。開放系の実験では、スラグ試料約10gと合金約15gを充填した内径20mm、深さ40mmの鉄るつばを反応管の上部の低温部に吊し、反応管底部からアルゴンガスを3.3ml/s流して反応管内の空気を置換後、反応管の高温部に設置した。試料を所定温度に3.6ないし7.2ks保持し、融体間の平衡を図った後、次の構成の酸素センサーを合金相に浸し、酸素ポテンシャルを測定した。

Pt/Ni・NiO/ZrO₂・MgO/sample/Fe/Pt

電池の起電力 E/V と NiO(s) の標準自由エネルギー⁵⁾により、酸素分圧 p_{O_2} は(1)式で計算される。

$$\log p_{O_2} = 20171 E/T - 24409/T + 8.869 \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで p_{O_2} は、標準酸素圧 $P_{O_2}^0 = 101325 \text{ Pa}$ に対する試料が呈する酸素圧 P_{O_2} の比として、 $p_{O_2} = P_{O_2}/P_{O_2}^0$ で定義される。

酸素ポテンシャルの測定後、スラグ相は水冷銅パイプに付着させ、合金相は石英管で吸い上げて、分析試料を採取した。スラグ中の銅、亜鉛および合金中の鉄は、プラズマ発光分析法により、合金中の銅と亜鉛はEDTA滴定法により定量した。スラグ相中の全鉄は重クロム酸カリウム標準液により、カルシウムはEDTA標準液により滴定した。スラグ中の二価の鉄は重クロム酸カリウム標準液により滴定し、全鉄と二価鉄の差を三価鉄とした。

閉鎖系の実験では、スラグ約5gと合金約10gを内径10mm、深さ50mmの鉄るつば中に充填し、るつばごと内径20mm、深さ70mmの透明石英アンプル中に真空封入した。封入アンプルを加熱炉に3時間保持後、水中に投入して冷却した試料をスラグと合金とに分離し、化学分析を行った。

3. 実験結果

スラグの Q 値 [$Q = \text{mass\% CaO}/(\text{mass\% CaO} + \text{mass\% SiO}_2)$] を所定の値とし、(a)開放系実験：合金の亜鉛濃度1mass%以下、温度1,473K、 $Q = 0, 0.13, 0.25, 0.33, 0.39, 0.42$ 、出発スラグ中の FeO_x 濃度を変化、(b)開放系実験：合金の亜鉛濃度2~10mass%、温度1,523K、 $Q = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 1$ （出発スラグ中の FeO_x は、それぞれ68, 66, 59, 44, 83mass%）、(c)閉鎖系実験：合金の亜鉛濃度10~30mass%、温度1,523K、 $Q = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 1$ （出発スラグ中の FeO_x は、それぞれ69, 64, 58, 43, 74mass%）の条件で実験を行った結果をTable 1に示す。

Fig. 1のCu-Zn-Fe 3元組成平面図上に、1,523Kの実験で得られた合金（鉄飽和）試料の組成（モル分率）を示す。これらの組成点を連結した線が1,523Kの温度における鉄固溶体と平衡する液相線に相当する。この図より、合金中の亜鉛濃度が増加しても鉄の溶解度はあまり大きくならないことが分かる。Fig. 1には、著者のひとり³⁾により求められた均一融体領域における亜鉛蒸気の等圧線（1,523K）を併示したが、合金中の亜鉛の濃度が $N_{Zn} = 0.18, 0.39, 0.53$ (18.5, 39.9, 54.7mass% Zn) のとき、亜鉛の平衡蒸気圧は、それぞれ、0.5, 2, 4 atmになる。このように、亜鉛濃度の増加とともに亜鉛の蒸気圧が増大するので、亜鉛濃度が10mass%を超えると実験中の合金試料の組成変動が無視できなくなり、開放系の実験は困難になる。また、亜鉛濃度が40mass%を超えると、密閉石英アンプルの器壁に亜鉛が凝

Table 1 Experimental data for distribution of zinc between slag and Cu-Zn alloy saturated with solid iron.

	No.	log p_{O_2}	mass% X in slag						mass% X in metal		γ_{Zn}
			CaO	SiO ₂	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cu	Zn	Fe	Zn	
Open system, 1473 K	1	-12.32	0	36.5	47.0	1.0	0.2	0.15	4.0	0.23	0.93
	2	-12.33	0	34.7	48.1	1.5	0.2	0.13	3.7	0.17	0.81
	3	-12.18	0	31.8	49.2	1.4	0.25	0.15	4.0	0.19	0.89
	4	-11.95	0	24.1	53.4	3.1	0.23	0.11	3.6	0.20	1.69
	5	-11.88	0	20.4	55.3	3.8	0.24	0.24	4.2	0.40	1.67
	6	-11.84	0	13.8	56.1	5.2	0.28	0.24	4.1	0.39	1.72
	7	-12.34	6.3	45.2	37.0	0.9	0.16	0.24	4.3	0.44	1.20
	8	-12.36	6.6	39.4	39.3	1.4	0.16	0.20	4.2	0.37	1.16
	9	-12.29	6.2	36.9	42.4	1.3	0.18	0.15	4.2	0.25	1.10
	10	-12.16	5.2	33.7	44.1	2.1	0.20	0.12	3.8	0.22	1.43
	11	-12.00	4.7	30.4	45.5	3.9	0.20	0.12	3.6	0.16	1.30
	12	-11.89	3.6	24.9	49.3	4.6	0.23	0.11	3.8	0.23	2.07
	13	-12.62	15.6	44.5	30.0	0.6	0.10	0.17	3.6	0.21	0.60
	14	-12.56	14.9	44.6	30.9	0.8	0.11	0.16	3.8	0.20	0.65
	15	-12.50	13.3	41.1	33.4	1.5	0.14	0.16	3.6	0.19	0.64
	16	-12.23	12.5	37.4	37.2	1.9	0.15	0.14	3.7	0.18	0.93
	17	-12.10	11.1	34.1	39.7	2.8	0.16	0.10	3.5	0.14	1.19
	18	-11.94	9.7	30.0	42.0	3.5	0.17	0.15	3.6	0.21	1.39
	19	-11.88	8.3	26.1	45.9	4.4	0.20	0.18	3.7	0.22	1.31
	20	-12.62	21.1	43.0	25.8	0.9	0.10	0.12	3.8	0.21	0.81
	21	-12.58	20.5	43.0	27.4	1.1	0.10	0.11	3.8	0.24	1.16
	22	-12.34	19.4	39.1	29.6	1.5	0.12	0.13	3.9	0.26	1.34
	23	-12.18	18.4	36.2	32.9	2.2	0.13	0.13	3.8	0.19	1.15
	24	-12.04	15.6	31.5	36.4	2.8	0.14	0.10	4.1	0.18	1.63
	25	-11.92	14.5	30.7	39.4	3.3	0.16	0.09	3.8	0.16	1.92
	26	-11.85	12.2	26.2	43.2	3.9	0.16	0.08	4.0	0.19	2.57
	27	-12.08	24.6	38.3	26.3	1.6	0.11	0.11	3.7	0.25	2.10
	28	-11.97	23.2	36.4	28.6	2.4	0.12	0.09	3.7	0.21	2.37
	29	-11.97	22.3	32.8	31.0	2.0	0.13	0.08	3.6	0.20	2.38
	30	-11.90	19.3	30.1	34.2	3.1	0.12	0.11	3.8	0.25	2.32
	31	-12.26	27.3	38.1	25.0	1.9	0.10	0.19	4.0	0.59	2.33
	32	-12.18	26.3	36.1	25.3	1.6	0.09	0.18	3.9	0.56	2.46
	33	-12.06	25.2	35.1	28.2	2.0	0.10	0.20	4.1	0.54	2.54
	34	-11.99	23.8	34.3	29.8	2.2	0.11	0.17	4.1	0.55	3.24
	35	-11.95	21.6	31.0	32.0	2.6	0.12	0.19	3.8	0.55	2.94
	36	-11.92	20.3	27.8	34.7	4.5	0.13	0.17	3.8	0.50	3.08
	37	-11.88	19.8	26.8	35.7	5.0	0.14	0.17	3.8	0.52	3.33
Open system, 1523 K	38	-11.53	0	25.6	51.57	1.43	0.26	1.16	5.26	2.37	1.37
	39	-11.57	0	24.5	50.18	2.02	0.25	1.67	5.03	3.19	1.25
	40	-11.58	0	25.6	50.27	1.53	0.26	1.64	5.43	3.27	1.29
	41	-11.55	0	26.3	50.97	1.53	0.26	2.14	5.81	4.41	1.48
	42	-11.59	0	25.9	49.08	1.82	0.25	2.69	4.84	5.69	1.50
	43	-11.56	0	25.6	48.28	1.82	0.24	3.22	4.97	5.88	1.34
	44	-11.58	0	26.2	48.58	1.92	0.24	4.58	5.00	8.36	1.47
	45	-11.65	0	26.5	46.31	1.99	0.22	5.73	5.75	10.9	1.53
	46	-11.58	0	25.8	45.80	1.80	0.22	7.13	4.66	12.6	1.66
	47	-11.34	5.7	23.0	48.17	3.04	0.26	1.23	5.15	2.90	2.06
	48	-11.34	5.3	22.7	46.96	2.40	0.28	2.13	5.60	5.12	2.17
	49	-11.36	5.6	22.5	46.67	3.32	0.32	3.06	4.74	7.04	2.36
	50	-11.38	5.9	22.4	66.05	2.31	0.18	2.13	5.60	9.96	2.17
Open system, 1523 K	51	-11.31	13.1	31.0	42.5	3.0	0.20	1.57	4.99	4.12	2.76
	52	-11.32	12.4	30.2	40.0	3.4	0.19	3.21	5.03	7.83	2.86
	53	-11.31	16.0	25.3	31.16	2.89	0.14	1.17	4.88	4.16	3.15
	54	-11.32	16.4	25.8	30.71	2.60	0.16	1.58	4.71	6.01	3.64
	55	-11.32	16.2	26.1	30.94	2.60	0.20	2.32	4.66	8.15	3.67
	56	-11.33	16.3	25.5	29.71	2.51	0.17	3.88	4.32	12.1	3.69
	57	-11.28	13.5	0	51.03	12.5	0.42	0.65	4.91	3.36	4.79
	58	-11.30	14.0	0	50.65	12.9	0.40	1.03	5.02	5.14	4.93
	59	-11.30	13.8	0	50.23	12.4	0.35	1.72	5.69	7.29	4.49
	60	-11.33	13.9	0	50.65	12.1	0.32	1.89	5.80	9.40	5.50
Closed system, 1523 K	61		0	21.0	52.04	1.41	0.27	4.43	4.92	8.35	1.47
	62		0	22.5	46.61	2.17	0.22	9.82	4.82	16.0	1.66
	63		0	22.0	38.76	1.26	0.16	15.6	4.81	21.8	1.62
	64		5.4	21.5	45.75	3.32	0.21	4.19	5.32	8.66	2.14
	65		5.1	21.1	40.98	3.04	0.27	8.68	4.61	15.5	2.27
	66		5.2	21.1	35.10	1.31	0.17	15.5	5.74	23.3	2.38
	67		8.7	22.3	40.84	3.67	0.19	4.10	4.98	9.31	2.45
	68		9.3	20.8	38.48	3.07	0.18	8.28	5.01	16.3	2.69
	69		8.7	20.5	33.00	2.66	0.15	14.7	5.13	23.1	2.58
	70		16.6	25.2	29.62	3.38	0.15	2.80	4.87	9.0	3.42
	71		16.0	25.1	29.49	3.41	0.17	6.40	4.62	17.3	3.90
	72		15.9	24.9	22.97	2.00	0.10	11.8	4.69	25.4	3.80
Closed system, 1523 K	73		16.4	0	46.74	9.92	0.30	5.51	5.69	16.9	4.47
	74		14.6	0	44.85	8.22	0.25	9.40	4.14	23.4	4.34

縮し、合金組成の制御が困難になる結果、閉鎖系の実験も不可能であった。

亜鉛の濃度が1mass%以下の亜鉛希薄合金と各種スラグ間の亜鉛の分配係数をスラグ中の FeO_x 濃度に対してFig. 2に示す。ここで、合金-スラグ間の亜鉛の分配係数 $L_{Zn}^{s/c}$ を、 $L_{Zn}^{s/c} = (\text{mass\% Zn in slag})/(\text{mass\% Zn in alloy})$ と定義している。分配係数はスラグ中の FeO_x 含有量にほとんど依存せず、また、 $Q = 0.25$ の場合を除くと Q の増加とともに減少する傾向を呈している。なお、この例外的な挙動の原因については明白な説明ができない。

Fig. 1 Liquidus points and isobars of zinc in the Cu-Zn-Fe ternary system at 1,523 K.

Fig. 2 Distribution ratio of zinc between slag and Cu-Zn-Fe (iron-saturation) alloy with content of zinc less than 1 mass% at 1,473 K.

 Fig. 3 Distribution ratio of zinc between slag with $Q = 0$ and Cu-Zn-Fe alloy with content of zinc more than 1 mass% at 1,523 K.

亜鉛の濃度が 1 mass% を超える合金と $Q = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 1$ の各種スラグとの間における亜鉛の分配係数ならびにスラグ中の FeO_x を合金中の亜鉛濃度に対して、それぞれ、Fig. 3～7 に示す。いずれの Q においても、開放系実験と閉鎖系実験で得られた $L_{\text{Zn}}^{s/c}$ および $(\% \text{FeO}_x)$ の値が一本の線上に乗っており、 $L_{\text{Zn}}^{s/c}$ は合金中の亜鉛濃度の増加とともに単調に増大し、一方、 $(\% \text{FeO}_x)$ は、スラグ中の ZnO 含有量が增大する結果、単調に減少している。 $L_{\text{Zn}}^{s/c}$ は、 $Q = 0, 0.2, 0.3$ においてほとんど

 Fig. 4 Distribution ratio of zinc between slag with $Q = 0.2$ and Cu-Zn-Fe alloy at 1,523 K.

 Fig. 5 Distribution ratio of zinc between slag with $Q = 0.3$ and Cu-Zn-Fe alloy at 1,523 K.

 Fig. 6 Distribution ratio of zinc between slag with $Q = 0.4$ and Cu-Zn-Fe alloy at 1,523 K.

 Fig. 7 Distribution ratio of zinc between slag with $Q = 1$ and Cu-Zn-Fe alloy at 1,523 K.

Fig. 8 %Fe³⁺/%Fe²⁺ in slag at 1,523 K.

Fig. 9 %Cu in slag at 1,523 K.

ど同一の値を呈するが、 $Q = 0.4$ ではこれらの場合よりもやや小さく、 $Q = 1$ ではかなり小さくなっている。

スラグの ($\%Fe^{3+}/\%Fe^{2+}$) および ($\%Cu$) と合金の亜鉛濃度との関係を、それぞれ Fig. 8 および Fig. 9 に示したが、鉄飽和という還元性の強い条件であるため、これらはかなり小さな値に留まっている。スラグの ($\%Cu$) は、 Q に対してあまり大きな変化を呈しないが、合金の亜鉛濃度が増大（銅濃度が減少）すると低減する傾向を示している。これは、亜鉛濃度の増大とともに合金中の銅の量が減少することに起因している。

4. ZnO の活量係数

スラグに溶解している亜鉛は ZnO と考えられる。スラグ中の ZnO の活量係数を導出するため、(2) 式で表される平衡反応と標準自由エネルギー変化⁶⁾ ΔG° を取り扱う。

$$\Delta G^\circ/J = -RT \ln K = -353130 + 106.98 T$$

ここで K は (2) 式の反応の平衡定数であり、Zn および ZnO の活量 a_{Zn} , a_{ZnO} との間に次の関係がある。

$$K = a_{ZnO}/a_{Zn} p_{O_2}^{1/2} \quad (3)$$

固体基準の ZnO の活量係数 (γ_{ZnO}) および液体基準の Zn の活量係数 $\{\gamma_{Zn}\}$ を用いて (3) 式を展開すると、次式が導出される。

$$(\gamma_{ZnO}) = K (n_T) \{\gamma_{Zn}\} p_{O_2}^{1/2} / \{n_T\} L_{Zn}^{S/c} \quad (4)$$

ここで、 (n_T) , $\{n_T\}$ はそれぞれスラグ相 100 g, 合金相 100 g 当たりの構成成分のモル数の総和である。溶融 Cu-Zn-Fe 合金の $\{\gamma_{Zn}\}$ に関しては著者らの報告データ³⁾があるので、本実験で求められた $L_{Zn}^{S/c}$, (n_T) , $\{n_T\}$, p_{O_2} の値を組合せ、(4) 式により (γ_{ZnO}) が算出できる。

1 mass% 以下の亜鉛濃度の亜鉛希薄合金とスラグ間の平衡実験データから算出された (γ_{ZnO}) とスラグ中の ($\%FeO_x$) との

Fig. 10 Activity coefficient of ZnO in slag equilibrated with Cu-Zn-Fe (iron-saturation) alloy with content of zinc less than 1 mass% at 1,473 K.

Fig. 11 Activity coefficient of ZnO in slag coexisting with Cu-Zn-Fe (iron-saturation) alloy with content of zinc more than 1 mass% at 1,523 K.

1,473 K における関係を Fig. 10 に示す。 Q が増加すると（スラグの塩基度が増加すると）、 (γ_{ZnO}) が大きくなるのが特徴的であり、 $Q = 0.42$ の $CaO-SiO_2-FeO_x$ 系スラグでは、 (γ_{ZnO}) は 3 前後のかなり大きな値を呈している。また、 (γ_{ZnO}) は、($\%FeO_x$) の増加とともに大きくなる傾向を示し、 Q の小さいスラグほど ($\%FeO_x$) に対する依存性が大きい。 $CaO-SiO_2-FeO_x$ 系スラグの (γ_{ZnO}) に関しては、Lange⁷⁾ の報告値 (1,573 K), Filipovska と Bell⁸⁾ の報告値 (1,523 K, 30 % FeO_x) などがあるが、Lange の値は 60 % FeO_x , $Q = 0.4$ の場合でも 1 以下であり、本研究結果よりも全般的にかなり小さい。一方、Fig. 10 に示されるように、Filipovska と Bell による $Q = 0.33$ および 0.39 の値は本研究結果とかなりよく一致しているが、 Q に対する (γ_{ZnO}) の依存性は本研究結果よりもかなり小さい。なお、著者の一人⁴⁾ は、 $Q = 0.42$ のスラグに対して (γ_{ZnO}) と温度の関係を調べ、温度が高くなると (γ_{ZnO}) が 1 に近づくという溶液の一般的な特性に従った挙動をこのスラグが呈することを見出ししている。

1 mass% 以上の亜鉛濃度を有する合金とスラグ間の平衡実験データから算出された (γ_{ZnO}) と合金の亜鉛濃度の関係 (1,523 K) を Fig. 11 に示した。なお、高亜鉛濃度域の開鎖系の実験では酸素ポテンシャルが測定できないので、高亜鉛濃度域における (γ_{ZnO}) の値は、低亜鉛濃度域の開鎖系の実験で測定された酸素ポテンシャルの外挿値を用いて算出されている。Fig. 11 に示されるように、 (γ_{ZnO}) は、合金の亜鉛濃度とともに増加する傾向を呈しているが、亜鉛濃度依存性は非常に小さい。これは、スラグ中の ZnO 濃度が増加しても (Fig. 3 ~ 7 に示した $L_{Zn}^{S/c}$ の値から、合金の亜鉛濃度が増加するとスラグの ZnO 濃度も増大する)、

Fig. 12 Schematic illustration of a high pressure liquid zinc extraction process.

(γ_{ZnO}) がほぼ一定の値を示し、ヘンリー則が ZnO のかなり高濃度域まで成立することを意味している。 (γ_{ZnO}) は、 Q の増加とともに増大し、 $Q = 1$ の $CaO-FeO_x$ 系スラグでは 5 前後のかなり大きな値となっている。

5. 高圧還元融体採取法における亜鉛の物質収支

亜鉛の高圧還元融体採取法¹⁾の概念図を Fig. 12 に示した。高温高圧反応炉中に亜鉛焼鉱、フラックス、炭材 (コークス)、金属銅を装入し、還元亜鉛を溶融 Cu-Zn 基合金として反応炉から取り出した後、常圧ないしは減圧開放により亜鉛を揮発回収するものである。揮発処理後の溶銅は、不純物、有価物を除去、回収した後、反応炉に戻される。本方法では、ガス相およびスラグ相に行く亜鉛の割合をできるだけ低くして合金相への分布率を高めるようなプロセス条件を設定することが重要である。

亜鉛の高圧還元融体採取法における熱収支の計算結果については別報⁹⁾で述べた。ここでは、本研究により得られた合金-スラグ間の亜鉛の分配係数を用いて、溶錬 3 相 (合金、スラグ、ガス) における亜鉛の分布率を算出した。計算では、以下の条件を設定している。

- (a) 反応炉の空間体積を A l とする。
- (b) 亜鉛の焼鉱とフラックスの総和を B g, これらの全体組成を 72 % ZnO , 12 % Fe_2O_3 , 9.6 % SiO_2 , 6.4 % CaO とする ($Q = \%CaO / (\%CaO + \%SiO_2) = 0.40$)。この場合、装入物中の亜鉛量は $0.578 \times B$ g となる。
- (c) 炉内への装入銅量を 1,000 g とし、銅の揮発ならびにスラグ中への溶解は無視する。
- (d) 炉内で生成する Cu-Zn-Fe 合金は鉄飽和 (4.7 % Fe) とし、固体鉄の析出はないものとする。
- (e) 鉄飽和の条件におけるスラグとして $FeO-ZnO-CaO-SiO_2$ 系を考える。
- (f) 操業温度は 1,523 K とする。
- (g) 1,523 K における合金中の亜鉛の活量と亜鉛濃度との関係³⁾は次の近似式で表されるものとする。

$$a_{Zn} = 0.07 - 6 \times 10^{-3} (\%Zn) + 1.875 \times 10^{-4} (\%Zn)^2 \quad \text{..... (5)}$$

- (h) 本研究結果より、 $Q = 0.40$ のスラグと合金との間における亜鉛の分配係数 $L_{Zn}^{s/c}$ はスラグの ($\%FeO$) の関数として次式で表されるものとする。

$$L_{Zn}^{s/c} = 0.98 - 0.016 (\%FeO) \quad \text{..... (6)}$$

これらの条件において合金、スラグ、ガス間における亜鉛の物質収支式を解くと、最終的に次式が導出される。ここで、合金、スラグ、ガス中の亜鉛の質量を、それぞれ X , Y , Z g とする。

$$0.578 B = X + Y + Z \quad \text{..... (7)}$$

$$Y = 0.578 B - X - 0.500 A + 0.043 A X / (0.0105 X + 10.49)$$

Fig. 13 Calculated fractional distribution of zinc between the gas, slag and alloy phases in the high pressure liquid zinc extraction process when ZnO is reduced by carbon in a reaction vessel with 1,000 g copper and a gas volume of 10 l.

$$- 0.0014 A X^2 / (0.0105 X + 10.49)^2 \quad \text{..... (8)}$$

$$(1049 Y + 1.048 X Y) / X (0.268 B - 63.4 - 0.063 X + 1.245 Y) = 0.98 - 0.016 (10.79 B - 6340 - 6.3 X) / (0.268 B - 63.4 - 0.063 X + 1.245 Y) \quad \text{..... (9)}$$

(7), (8), (9) 式の連立方程式を解くと、反応空間体積 A および装入物 (焼鉱とフラックス) 量 B の任意の値に対して、 X , Y , Z の値を求めることができる。

計算結果の一例として、 $A = 10$ l と置いたときの装入物 (焼鉱 + フラックス) 量と合金相、スラグ相、ガス相における亜鉛の分布率との関係を Fig. 13 に示す。装入物量の増加とともにスラグ相およびガス相へ行く亜鉛の割合、 $(Slag)_{Zn}$ および $[Gas]_{Zn}$ は増大するが、装入銅量と等しい装入物量 (1,000 g) においても $(Slag)_{Zn}$ は 13.3 % とかなり小さい。また、 $[Gas]_{Zn}$ も 0.8 % と非常に小さな値を呈している。一方、Cu-Zn-Fe 合金相中に固定される亜鉛の割合、 $\{Alloy\}_{Zn}$ は装入物量の増加とともに減少するが、装入物量 1,000 g においても 85.9 % という大きな値となっている。

この計算結果例に示されるように、溶銅を媒体として用いることにより、亜鉛焼鉱の還元炉中において凝縮相 (Cu-Zn 基合金) 中に亜鉛を高効率で固定することが期待できるが、焼鉱のカーボン還元で生成される CO ガスが 10 気圧を上回る高圧を呈し、全圧 ($P_{Zn} + P_{CO} + P_{CO_2}$) がかなり大きくなるので、本方法を実用化するためには、高温における高圧操業技術の確立が不可欠である。

6. 結 言

溶銅を媒体として用いる亜鉛の高圧還元融体採取法に関する基礎研究として、溶融 Cu-Zn-Fe (鉄飽和) 合金-スラグ間の亜鉛の分配について調べた。また、得られた分配係数の値を用いて、本プロセスにおける合金相、スラグ相、ガス相の亜鉛の分布率を計算した。これらの結果は以下のように要約される。

- (1) 亜鉛の濃度が 1 mass % 以下の亜鉛希薄合金と異なる Q 値 ($Q = \%CaO / (\%CaO + \%SiO_2) = 0, 0.13, 0.25, 0.33, 0.39, 0.42$) を有するスラグとの間の亜鉛の分配係数 $L_{Zn}^{s/c}$ は、スラグ中の FeO_x 含有量にほとんど依存せず、また、 $Q = 0.25$ の場合を除くと、 Q の増加とともに減少する傾向を呈する。分配係数から算出されたスラグ中の ZnO の活量係数 (γ_{ZnO}) は、 Q が増加すると (スラグの塩基度が増加すると) 大きくなり、 $Q = 0.42$ の $CaO-SiO_2-FeO_x$ スラグでは 3 前後のかなり大きな値を

呈する。

(2) 亜鉛の濃度が1 mass% を超える合金と $Q = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 1$ の各種スラグとの間における亜鉛の分配係数は、合金の亜鉛濃度の増加とともに単調に増大し、一方、スラグの FeO_x 濃度は、 ZnO 含有量が増大する結果、単調に減少する。分配係数から算出されたスラグ中の ZnO の活量係数 (γ_{ZnO}) は、合金の亜鉛濃度とともに増加する傾向を示すが、その濃度依存性は非常に小さく、スラグ中の ZnO のかなり高濃度域までヘンリー則が近似的に成立することを示唆している。また、(γ_{ZnO}) は Q の増加とともに増大し、 $Q = 1$ の CaO-FeO_x 系スラグでは5前後のかなり大きな値を呈する。

(3) 亜鉛の高圧還元融体採取法では、装入物(焼鉱 + フラックス)量の2倍程度の溶銅を循環使用することにより、焼鉱中亜鉛の90%以上を Cu-Zn-Fe (飽和)合金として回収することが期待できる。

引用文献

- 1) 板垣乙未生・矢澤 彬：最近の亜鉛製錬の進歩と展望(日本鉱業会「硫化鉱の新しい処理法に関する技術研究委員会」編)，p. 129-132, (1981)
- 2) Surapunt, S.・Vazquez, R.R.・板垣乙未生：資源と素材，Vol. 110, p. 631-645, (1994)
- 3) Surapunt, S.・日野光久：資源と素材，Vol. 111, p. 495-499, (1995)
- 4) 武田要一：資源と素材，Vol. 110, p. 946-952, (1994)
- 5) Charette, G.G. and Flengas, S.N.: J. Electrochem. Soc., Vol. 115, p. 796-804, (1968)
- 6) 矢澤 彬編：非鉄金属製錬，p. 315-321, (1980)，日本金属学会
- 7) Lange, A.: Advances in Extractive Metallurgy, p. 207-223, (1968), Inst. Min. Metall. (London)
- 8) Filipovska, N.J. and Bell, H.B.: Trans. Inst. Min. Metall., Vol. 87, p. C94-98, (1978)
- 9) Surapunt, S. and Itagaki, K.: Metallurgical Review of MMIJ, Vol. 11, No. 2, p. 84-103, (1994)

ニュース

Port & Oyster「港と牡蠣」(パンフレット)

本パンフレットは、石巻港南防波堤地盤改良工事において、「破碎したかき殻」をサンドコンパクション(SPC)材と混合して使用している事例を紹介したものです。

「港と牡蠣」

つきましては、リサイクル事業例として今後の参考にして頂ければ幸いです。

拡がる牡蠣殻の可能性。

カキ殻リサイクルへの挑戦

カキの養殖が盛んに行われることで、当然カキ殻が大量に発生します。石巻地区におけるカキ殻処理の現状としては、アクセサリーの材料向けに殻をそのまま出荷するほか、1万トン以上は飼料や土地造成材として活用されています。しかし残りの1万トンは、残念ながら未活用のまま野積みされているのが実情です。年々増積された量は、今や14万m³にもおよぶといわれています。堆積場は環境衛生や景観上からもさまざまな問題を抱えており、カキ殻の早期の有効活用が望まれていました。

カキ殻の新しい可能性を探る

これまで防波堤基礎の地盤改良材(サンドコンパクションパイル)には、砂が用いられてきました。しかしさまざまな角度からの調査の結果、カキ殻を地盤改良材の原料として活用する可能性を発見。従来の材料とカキ殻との混合材は、強度やその他の適応性についての実験が重ねられました。

実験と努力を積み重ねて

実証実験の結果、カキ殻：砂=1：2の比率で混合した材料を使った砂杭は、これまで用いられてきた、砂のみのものとほとんど同じ強度であることが認められました。カキ殻は地盤改良材の新しい素材として適切であると判断されたのです。

未来に向けた港づくりを

カキ殻の地盤改良材へのリサイクルは、地元はもとより、各方面からの多くの期待のもと進められてきました。砕いたカキ殻を用いた地盤改良工事の試みは、運輸省港湾局から、地域密着型の港湾建設事業として「新技術活用パイロット事業」の指定を受け、土質工学会東北支部からは支部長賞を受賞しました。資源再活用・環境問題に積極的に取り組んだ姿勢、次代にふさわしい港づくりが評価されたのです。

かき殻はどのように処理されているのだろうか？

試料の採取
(石巻港湾局関係)

投入された試料

現地調査により
混合された材料
[混合割合: カキ殻: 砂=1:2]

●実現化への道

平成3年10月	調査開始
11月	第1回石巻港建設資材活用調査委員会
平成4年2月	第2回委員会
平成5年1月	現地試験施工
2月	第3回委員会
3月	チェックボーリング
	第4回委員会
4月	土質工学会東北支部長賞受賞 運輸省港湾局「新技術活用パイロット事業」指定
6月	第28回土質工学会研究発表 「カキ殻混じり砂の工学的特性」
8月	カキ殻粉砕場設置(宮城県漁連)
11月	地盤改良材として、本格的に使用開始
平成6年5月	日本港湾協会企画賞受賞
6月	第29回土質工学会研究発表 「カキ殻混じり砂の特性と サンドコンパクションパイルへの適用」
10月	テクノ・オーシャン'94国際シンポジウム 論文発表
11月	第11回港湾技術報告会

—連絡先—

〒985
宮城県多賀城市明月1-4-6
運輸省 第二港湾建設局
塩釜港工事事務所
第一工務課 第二工務係
TEL 022-362-6213
FAX 367-1259