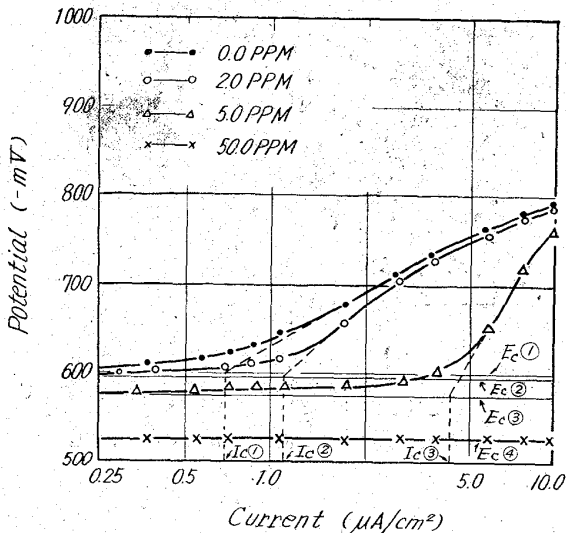


Fig. 3. Corrosion current in 0.1 mol/l citric acid vs. resolved Sn in another\* corrosive solution.

\* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.18N 23 cc  
 NH<sub>4</sub>SCN 40 g/l 25 cc  
 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3% 2 cc



E<sub>c</sub> ① -599 mV I<sub>c</sub> ① 0.7 µA/cm<sup>2</sup>  
 E<sub>c</sub> ② -595 mV I<sub>c</sub> ② 1.1 µA/cm<sup>2</sup>  
 E<sub>c</sub> ③ -575 mV I<sub>c</sub> ③ 4.3 µA/cm<sup>2</sup>  
 E<sub>c</sub> ④ -525 mV I<sub>c</sub> ④ —

Fig. 4. Behavior of cathodic polarization curve by filling concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

6倍強にもなり腐食性の激しさを物語っている。また、塩素酸イオンを添加した場合には、その濃度が150ppmに達しても腐食電流はほとんど変化は受けなことが分かった。

4. 結 言

以上の結果をまとめてみると次のようなことが結言されるであろう。

- (1) パルス・ポーライザーはブリキ表面処理被膜あるいは表面酸化被膜の耐食度を測定するのに十分使える。
- (2) 陰分極曲線から得られた腐食電流は錫の溶解性を表わし、ブリキ表面錫の腐食性測定には十分使える。
- (3) ブリキ表面処理には重クロム酸ソーダがよく、また陰・陽極処理したものが耐食性は最大であることが

分かった。

(4) ブリキ表面酸化被膜は、焼付条件を適当に選べばその酸化被膜で耐食性を大きく上げることができる。

(5) ブリキ表面酸化被膜中 SnO<sub>2</sub> は耐食性を向上させるが、SnO は耐食性を減じるように働く。

(6) 腐食溶液中に含まれる酸化剤の中でも過酸化水素は、著しく腐食性を増加させ、塩素酸イオンなどはほとんどその影響を持たない。

(7) ブリキ表面の結晶粒の大きさと腐食電流との間には顕著な相関は認められなかつた。

文 献

- 1) D. R. HUGH, J. McDONALD, GLENN A. MARCH: Corrosion, 5 (1949) 9, p. 254
- 2) 宮地: 日本鉄鋼協会中国四国支部講演会概要(第9回大会), (1964), p. 33
- 3) T. J. BUTLER, P. R. CARTER: J. Electrochem. Technol. 1 (1963) 1, 2, p. 22

(180) 鋼材の溶融亜鉛鍍金の際に生ずるトップロス中の亜鉛回収について

日新製鋼

大浜 侃・近藤 登・堀米弘孝

Recovery of Zinc from Top-Dross of Hot Dip Galvanizing.

Tsuyoshi OHAMA, Noboru KONDO and Hirotaka HORIMAI.

1. 緒 言

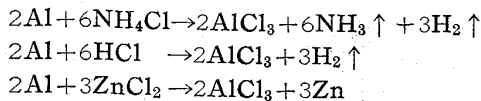
鋼材の溶融亜鉛鍍金において、鉄-亜鉛の合金作用を抑制して亜鉛被膜の付着性を向上させるために、亜鉛浴中に0.1%程度のアルミニウムを添加する方式が、新しい溶融亜鉛鍍金の傾向として一般に行なわれている。

このように0.1%程度のアルミニウムを混在した鍍金槽の亜鉛浴では、アルミニウムを含んだ亜鉛を主成分とするトップロスが不可避的に生成して、亜鉛浴面に浮上してくる。このトップロスは鍍金作業に支障を与えるばかりでなく、亜鉛を浪費するために鍍金原価高の一因となっている。これは工業的に大きな損失である。

このトップロスの工業的回収方法については、すでに特許を得ているが、数回にわたる予備実験を経てストリップの連続鍍金工程において実際の作業に応用実施し効果をあげているので、実験方法および作業の状況について報告する。

2. トップロス中の亜鉛回収方法

トップロス中の Zn 回収は、溶融亜鉛浴面上にサルミヤック浴を仕立て、これに汲み上げたトップロスを投入し、サルミヤック浴中における反応溶解によつて処理するのであるが、サルミヤック中の塩化アンモニウムおよび塩化亜鉛の分解によつて生ずる HCl とトップロス中の Al が次のごとき反応を起すものと考えられる。



この反応によつてトップドロス中の Al は  $\text{AlCl}_3$  と なつて昇華し、ヒュームとして取除かれることにより、トップドロスの主成分である Zn が溶融亜鉛として回収され、鍍金のために有効に使用されるのである。

サルミヤック浴の仕立てには、従来の方式による鋼板亜鉛鍍金の際に副生するサルミヤックを溶融する方法と塩化アンモニウムまたは塩化亜鉛を、もしくは塩化アンモニウムと塩化亜鉛を適當の比率に混合したものを、溶融亜鉛浴面上に投入してサルミヤックを生成する方法などがある。

われわれは、経済性から従来の副生サルミヤックを使用した。

### 3. 実験方法および結果

実験は 440~460°C の範囲における処理温度で行なつた。処理温度をコントロールし易いように熱容量を大きくして測温するため鉛を使用した。溶融鉛は 450°C 付近の温度において 2% 程度の亜鉛を溶解するので、なるべく回収亜鉛量に影響を与えないように、すでに亜鉛を含有している鉛-亜鉛法の鍍金釜中鉛を用いた。

トップドロスは特にメタリック亜鉛を分離してくみ上げたものを実験に供した。

サルミヤック浴は、従来の方式による鍍金において副生したサルミヤックを用いた。

Fig. 1 にトップドロス中の Zn 回収実験装置を示す。

1 回の実験に処理したトップドロスは 1kg で、サルミヤックは 2kg であつた。サルミヤック浴は 1kg を溶融して仕立て、トップドロスを処理する過程において不活性となつたとき、サルミヤック滓として適当量なくみ上げて新たにサルミヤックを補給する繰返し操作を行なつた。

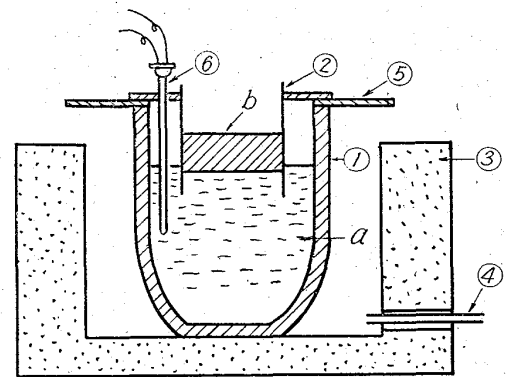
実験に供したトップドロスとサルミヤックの処理量および分析成分の一例を Table 1 に示す。

実験結果における回収亜鉛とサルミヤック滓の生成量および分析成分の一例を Table 2 に示す。

以上の実験は定性的調査のため予備実験として行なつたものである。

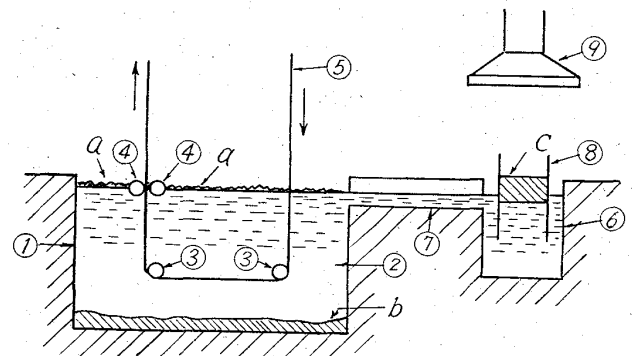
### 4. トップドロス回収作業の状況

ストリップの連続鍍金工程におけるトップドロス回収



① Graphite crucible. ② Sal-ammoniac box.  
③ Brick. ④ Gas burner.  
⑤ Cover. ⑥ Thermo-couple.  
a...Lead, b...Sal-ammoniac.

Fig. 1. Experimental apparatus.



① Zinc pot. ② Zinc bath.  
③ Guide roll. ④ Finish roll.  
⑤ Strip. ⑥ Primelt pot.  
⑦ Channel. ⑧ Sal-ammoniac box.  
⑨ Exhaust food.  
a...Top-dross, b...Bottom dross, c...Sal-ammoniac.

Fig. 2. Recovery device of zinc in top-dross at continuous strip galvanizing.

作業の実施にあつて、鍍金槽で行なうと溶融亜鉛中の有効な Al を消耗するので、鍍金槽と別個に設けた亜鉛予備溶融槽において実施した。

Fig. 2 にストリップの連続鍍金工程におけるトップドロス中の Zn 回収装置を示す。

サルミヤック浴を囲うためのサルミヤックボックスは溶融亜鉛およびサルミヤックの耐食性を考慮し、高級特

Table 1. Chemical analysis of top-dross and sal-ammoniac.

	Weight (g)	Al	Pb	Cd	Fe	Zn	Cl	Others
Top-dross	1,000	0.411	0.550	0.024	0.104	Balance	—	—
Sal-ammoniac	2,000	—	—	—	—	45.103	43.020	Balance

Table 2. Result of experiment and chemical analysis.

	Weight (g)	Al	Pb	Cd	Fe	Zn	Cl	Others
Recovery zinc	687	0.022	0.910	0.077	0.078	Balance	—	—
Sal-ammoniac slag	2,182	0.078	—	—	—	49.061	31.460	Balance

Table 3. Account of actual result.

	Actual result (kg)	A unit price (Yen/kg)	Account (¥)
Treated top-dross	1,000	58	(-) 58,000
Sal-ammoniac	1,940	15	(-) 29,100
Loss of zinc by bottom-dross	70	130	(-) 9,100
Expenses of implement			(-) about 2,000
Sal-ammoniac slag	2,170	10	(+) 21,700
Bottom-dross	72	70	(+) 5,040
Recovery zinc	850	130	(+) 110,000
Total			(+) 38,540

殊鋼板を使用した。

サルミヤック浴については次の事項に注意した。

- 1) サルミヤックボックスの製作が容易で経済的であること。
- 2) 溶融亜鉛浴面からサルミヤック浴の加熱が十分であること。
- 3) 処理するトップドロス塊に応じて、サルミヤック浴が十分な反応容量を有すること。
- 4) トップドロス塊の投入時における沈降によつてサルミヤックがボックスの外にくぐり抜けにくいこと。
- 5) サルミヤック浴におけるトップドロスとの反応時の沸騰のため、サルミヤックが溢出しないこと。
- 6) サルミヤック浴より発生するヒュームは腐食性が強いので、発生ヒュームを十分に吸引して処理すること。

トップドロスはケースに汲み入れて固めるが、処理するトップドロスに酸化物が多く混合していると、サルミヤック浴全体が粘着状態になつて反応をいちじるしく阻止した。これは粘性の強い  $Al_2O_3$  がサルミヤック浴に混在したり、酸化亜鉛の混入により  $ZnO \cdot ZnCl_2$  の複塩などが生成して浴の融点が高くなるためであろう。

また汲み上げたトップドロスをなるべく冷却しないで処理することが、反応速度および熱量上有利なことは当然のことである。

次にトップドロスの処理量 1 t 当りについて、時価による利益計算結果の一例を Table 3 に示す。

ボトムドロスは鍍金槽において副生する Fe-Zn 合金を主成分とするものであるが、上表のボトムドロスはトップドロスを処理するために発生した量であり、サルミヤックボックスの腐食によるものとトップドロス中の鉄分によるものである。

トップドロスと回収亜鉛の差の減量分は、次によるものである。

- 1) トップドロス中の Al が  $AlCl_3$  となりヒュームとして昇華し消失する。
- 2) トップドロス中の酸化亜鉛および酸化アルミニウムが、サルミヤック浴に混入してサルミヤック滓の増量となる。
- 3) トップドロス中の一部の Zn は、サルミヤック中の塩化アンモニウムと反応して  $ZnCl_2$  となつて、サルミヤック滓の増量となる。これがトップドロス減量の主なものである。

なおサルミヤック中の塩化アンモニウムの分解によつて、 $NH_3$  および  $HCl$  のヒュームが当然発生し、腐食性となつており、また  $ZnCl_2$  も沸点 ( $732^\circ C$ ) 以下の温

度ではあるが、相当量蒸発しているものと考えられる。

## 5. 結 言

ストリップの連続鍍金工程におけるトップドロス中の亜鉛回収作業について述べたのであるが、この処理におけるサルミヤック浴中の反応およびヒュームの発生の現象ははなはだ複雑であり、作業方法および条件の差異により変化するのでその定量的解明は困難なため、トップドロス回収効果の一例を示したにすぎない。

なおこの効果は、トップドロス処理により発生するヒュームが腐食性のため、工場設備の腐食による損失との関係を考慮しなければならない。したがつてこの点に留意して行なうならば、トップドロスを発生するあらゆる鋼材の溶融亜鉛鍍金の工程に活用され、工業的に十分効果をあげ得るものと考えている。

## (181) 石油改質装置における鋼材試片の水素脆化

早田大学理工学部

工博○長谷川正義・佐野 正之

### Coupon Test on Hydrogen Attack of Steels in "Hydroformer" Plant.

Dr. Masayoshi HASEGAWA  
and Masayuki SANO.

## 1. 緒 言

現在わが国でも製油工業では、各種の接触分解、改質プラントが多数稼働しており、高温・高圧の水素を取扱う機会が多くなつている。したがつて、それにともない実用の精製プラントにおいて炭化水素の分解に基づき構造用鋼材の水素脆化や水素脆化割れを経験するようになつたが、著者の一人は恐らくわが国における最初の一例をすでに本会に報告している<sup>1)</sup>。すなわち、約 4 カ年を経たハイドロフォーマ・プラントのパイプ・ラインに用いた 16"~6"  $\phi$  の炭素鋼管のとくに溶接部付近にクラックが生じ、それがいわゆる水素脆化に帰因するものと推定した。しかし製油装置におけるこの種の脆化の問題は高温、高圧下にあるのではなく、むしろ中高温、中高圧ともいふべき条件であり、そのための現象が現われるのにかなりの年月の経過が必要であつて、かつ溶接部の脆化、組立装置の配置応力または操業中の応力付加などが関与するので、実験室的な加速試験による解析は困難である。しかも実働プラントにおけるこの種の脆化に関する研究結果は、わが国でも現在までほとんど発表されて