

# 亜鉛の国際的な需給構造の歴史と 生産技術の変遷

金属資源開発調査企画グループ調査チーム 担当調査役  
nakajima-nobuhisa@jogmec.go.jp

中島 信久

## 1. 亜鉛利用の始まり

### (1) 黄銅の登場

人類によく使われていた金属は、古代には七金と呼ばれ、金・銀・銅・鉛・錫・鉄・水銀であった。それら金属に比較して亜鉛の歴史への登場は、厳密にいうと時代が下がり、亜鉛利用の由来については必ずしも明確ではない。

亜鉛の融点は419.58、沸点は903であって、亜鉛を含有する鉱石から木炭で還元する場合、1,000以上になれば亜鉛分が蒸発し、金属として捕集することは困難である。この点に亜鉛の登場が遅れた理由があると考えられている。

因みに、銅の融点は1,083、沸点は2,603、鉛の融点は327.4、沸点は1,750である(理科年表による)。

元素発見の歴史からも、亜鉛は18世紀に至って単体分離された金属で、ドイツの化学者A.S.Marggrafが1746年、ポーランド、イングランド、プレスラウ、ハンガリー産のカラミンを密閉容器中で木炭により還元し、どれからも金属亜鉛を得て、その成果を「亜鉛をその真の鉱石カラミンから抽出する方法」として発表したものである。

科学的な亜鉛の発見は遅れたものの、亜鉛は古くから人類に利用されていた。

亜鉛と銅の合金である黄銅(真鍮、brass)は、亜鉛が独立した金属として認められる以前、おそらく数千年をさかのぼる時代に、アテネ、サルジニア、キプロスなどの鉱石で、菱亜鉛鉱とみられる鉱石と銅鉱とが自然に混和したまま溶融されて生じたものを使っていた。これらが青銅器時代の発祥となったといわれている。亜鉛が独自の金属として気づかれなかった時代が長かったのは、亜鉛鉱物が他の金属鉱物と共生しており、溶解すると他の金属が採取できても亜鉛分は昇華し、炉の上部に付着したり、また酸化亜鉛となって土壌と同じ色であるなどのために、人々の目にとまらなかったからである。それが偶然のことから、亜鉛鉱石に銅を混和することによって、自然銅よりも色彩のあざやかな合金のできることを知り、このような特異な鉱石の存在を認識するに至ったものと思われる。

また、黄銅の最古の記録は、アッシリア時代(BC700年代)の宮殿の碑文に、イラクのチグリス川近傍で生産された「白色の青銅」の板で木の扉を覆う

と書いてあり、この「白色の青銅」が黄銅のことであると考られている。その理由は当時の記述に、銅鉱石を木炭で還元する際に「特殊な土を混ぜると白色または黄金色の金属が得られる」とあり、この特殊な土は、酸化亜鉛と酸化珪素からなるカラミン(異極鉱)で、産出合金こそ黄銅であるといわれている。

イランでは、黄銅はアケメネス時代に用いられるようになった。Dareios 1世(在位紀元前521~486年)は、金のように見えるがいやな臭いのする「インド」の杯を持っていたといわれる。これは黄銅をさしていると考えられている。

アッシリアやイラン以前の歴史上の記述は希薄であるが、一説には、紀元前1千年紀には、北東トルコのTrabsonの南に住んでいたMosssynoeci人が白い青銅を造っていたといわれ、また、AzerbaijanとDaghestanの冶金家や製錬職人は紀元前1千年紀までに、銅と亜鉛の混合鉱石を溶かして、黄銅を造っていたといわれる。これらトルコ北東部からカフカス地域が古代の黄銅生産の中心地ではないかと考えられている。

古代から近代までの文献において、青銅(bronze)がしばしば黄銅(真鍮、brass)と呼ばれ混同されて用いられている。例えば「真鍮の野砲」というような表現が見られる。これは、青銅を意味していることは明らかである。黄銅はこの用途にはまったく不適切であるからである。黄銅そのものは低融点の合金で、容易に鑄造することができるし、また、打ち出しと印圧加工で容易に成形することもできる。紀元前20年以来ローマ人が貨幣合金として大規模に黄銅を製造していた。

### (2) ローマ時代の黄銅

西暦紀元前後のローマ人は、亜鉛については何らの知識もなかったが、銅に亜鉛鉱石を加えて融かすと、深黄色の合金を得ることを発見したという。この合金は亜鉛鉱石として、異極鉱(Calamine)を使ったので、カラミン・プラス(Calamine Brass)と呼ばれ、もっぱら貨幣鑄造に使用されたという。カラミン・プラスによる貨幣の亜鉛含有量は12%から28%に及んでいる。

ローマ時代のカラミン・プラス生産の中心は、エトルリアとエクス・ラ・シャベル付近のストルベルク地方であったという。また、カラミン・プラスは貨幣の

みならず装飾用具、武具にも使用された。亜鉛 15 ~ 20 % の黄銅は、機械的にも圧延性良好で、色沢美麗であり、しかも黄金のイミテーションとしても使用された。

### (3) 欧州・インド・中国の黄銅

黄銅の製造は、トルコ・カフカスの中心地から東西に広まったと考えられている。

黄銅製造が西洋に広まるのは遅かった。ギリシャではホメロスもヘロドトスも黄銅をまったく知らなかった。ローマでは幾つかの共和国貨幣が 4 % 以下の亜鉛を含んでいるが、本当の黄銅貨幣が発行されるのは Augustus (在位紀元前 27 年 ~ 紀元 14 年) 時代である。

ペルシャでは 6 世紀に大規模な黄銅製造が始まったようである。それは当時、インドに輸出され、その 2 世紀後に中国に渡った。

中国においては、黄銅は鍮石と呼ばれていたが、青銅に比較すると年代的にかなり新しいといわれる。それは、鍮石という表現が周末、漢代の最古の字書「爾雅」「説文」に見いだされず、漸く後の梁時代の字書「玉篇」に至って初めて現れることから推定されている。一説には、中国で黄銅を知り始めたのは、早ければ秦代頃とし前漢にはすでに試作され、晋代以降になるとその輸入が激増して鍮石という表現が生じ、つまり輸入された金属製品という見方から金偏に兪という字が合成されたのであろうと考えられている。また、六朝時代(紀元 226 年 ~ 589 年)に西域から仏教の僧侶が黄銅製の仏具を招来し、梁(紀元 502 年 ~ 557 年)には広く鍮石が学者の間で知られるに至ったと考えられている。

従って、ペルシア方面における黄銅の登場、インドへの伝播、仏教東漸に伴って黄銅製の仏具が中国にもたれられたものと推測することができる。

亜鉛もしくは亜鉛鉱石は、インドのサンスクリット語で「tuttham」、ペルシア語でトゥーティヤー(tutia)と呼ばれ、中国では亜鉛がヤーユエン「ya-yuen(劣った鉛)」と呼ばれ、黄銅が鍮石(トウシー、tou shih)からトタン(totan)と呼ばれた。

### (4) 古代の亜鉛原料、製錬技術

#### 亜鉛鉱石

亜鉛は天然に金属状態では産しないが、その化合物は広く分布している。亜鉛鉱物は、とくに鉛、銀、銅、アンチモン、砒素鉱物と共生し、しばしば複合鉱石の形で産する。

最も重要な亜鉛鉱物は、閃亜鉛鉱(Sphalerite)すなわちジंकブレンド(Zincblende)である。それは硫化亜鉛(ZnS)で、純粋なものは白色であるが、Fe が加わることで、黄色から赤褐色、黒色となり、透明から半透明の結晶をなす。この鉱物は地表には産しないので、古代の技術では採取できず、近世になって利用

されるようになったものである。

次の 2 種類の鉱物は、「カラミン」と呼ばれ、その鉱石が地球の表層に産するため、採取しやすく、初期の冶金家にとって大変重要な原料であった。本来のカラミンは、ガルマイ(Galmei)あるいはスミソナイト(Smithonite、菱亜鉛鉱)のことを指し、これらは炭酸亜鉛( $ZnCO_3$ )であり、結晶の塊を造り、たいていは不純物によって緑、青、黄、灰、茶色を呈する。

第 2 のカラミンは、亜鉛の珪酸塩鉱物である異極鉱(ヘミモーフアイト Hemimorphite、組成式は  $Zn_4(Si_2O_7)(OH) \cdot H_2O$ )で、輝く結晶または針状結晶をなす。

これらの鉱石は古代より混同されて「カラミン」と呼ばれている。

また、亜鉛鉱石にはしばしば多量の粘土や酸化鉄、カルシウムが混じっており、その場合には土のような外観を呈する。古代には、銅とともに製錬すると銅に金の色を与える「特別な土」として認識された。

カラミンは、今は地表近くにある鉱床は掘り尽くされてしまい、地下の複雑な多金属鉱床中に産出する。

#### 製錬

ローマ時代のカラミン・プラスの製法は、始め異極鉱を細かく粉末にし、これに小粒にした木炭と銅の適量を混ぜ、坩堝(るつぼ)に装入し、注意して亜鉛鉱石を還元して金属亜鉛とするが、銅はなお溶融しない程度に加熱すると、亜鉛分は気化し銅にふれて黄銅となる。ここで温度を上げ、生成した黄銅を融かして鑄型に流し作業を終わるといふ。

ローマのカラミン・プラスの製法は、その後長くヨーロッパ各地において採用され、1500 年以上の長きにわたり使用されていた。

蒸留器の遺構は、紀元前 4 ~ 3000 年のメソポタミアで発掘されている。蒸留技術が後の亜鉛製錬に生かされたかどうかの史実が残っていない。

金属の蒸留製錬は、水銀において先に行われている。アグリコラによるデ・レ・メタリカ(1556 年)には、水銀の蒸留について各種の方法が詳しく述べてあるが、亜鉛の製錬についてはまったく記載されていない。

徳永によると、紀元 4 世紀のインドの科学者ナガユナ(Nagarjuna)は、「亜鉛鉱石を発酵した米水、ナトロン(天然の炭酸ソーダ)精製バターと一緒に温浸し、貝殻虫の分泌した樹脂状物質、礬砂と混合したものをるつぼに入れて密閉して焼くと錫に似たエッセンスが得られる。」と記述しており、これはまさに錬金術師の世界である。また、紀元 14 世紀まで下がる、次のような製造方法が伝わっている。カラミン(異極鉱)とラック(貝殻虫の分泌物の樹脂状物質)糖蜜、白からし、ミロバラン(タンニンを含む果実)天然炭酸ソーダ、礬砂とを混合して粉碎し、牛乳、精製バター、と混合して煮詰めてボール状にする。これるつぼ内に詰めて強熱する。内容物を石版の上に流す。錫のよう

な綺麗なカラミンのエッセンスが得られてこれを使用する。または、水を貯めた容器を蒸留装置の中に設置してその上に穴を空けたカップまたは皿を乗せる。上述の同じ配合のものを詰めたるつぼを逆さまにして穴あき皿の上に取り付けてなつめの木の木炭で（上部のるつぼを）強熱する。水の中に滴下するエッセンスは薬用として使われる。これは、亜鉛蒸気を凝縮させる方法がはっきりしていて、金属亜鉛が得られる方法と思われる。

## 2. 亜鉛鉱山生産の歴史

### (1) 亜鉛供給源としての亜鉛鉱石の問題点

亜鉛、亜鉛鉱物・亜鉛鉱床の特徴

亜鉛は元素記号 Zn、原子番号 30、原子量 65.409、比重 7.13（常温）で鉄や錫より少し軽い、融点

419.58、沸点 903 の金属である。

亜鉛は化学的に非常に能動的で、容易に他の金属と合金となる。この特徴が産業に広く利用されて、多くの亜鉛合金や粉末への調合に用いられている。また、水に対して鉄よりも溶けやすく、鉄や鋼のサビを防ぐ（犠牲防食作用）には欠くことのできない金属である。

亜鉛を含む鉱物を表 1 に示す。このうち鉱石として最も一般的に産出されるものは閃亜鉛鉱である。閃亜鉛鉱は理論的には 67 % の亜鉛を含有するが、実際採掘される鉱石は、亜鉛鉱物の含有量に左右され粗鉱品位では、日本の鉱山で 4 % 前後、米国 4.7 ~ 6.0 %、オーストラリア・Broken Hill 鉱山で 11 % 前後などであった。

表1 亜鉛鉱物一覧

鉱物名		化学組成	亜鉛(Zn)含有量(%)
閃亜鉛鉱	ZincblendeまたはSphalerite	ZnS	67
鉄閃亜鉛鉱	Marmatite	鉄分を含む閃亜鉛鉱	(FeS10%以上)
菱亜鉛鉱	Smithonite	ZnCO <sub>3</sub>	52
珪酸亜鉛鉱	Willemite	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	73
異極鉱	CalamineまたはHemimorphite	Zn(OH)Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ・H <sub>2</sub> O	64
紅亜鉛鉱	Zincite	ZnO	80
亜鉛華	Hydrozincite	Zn <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	60

閃亜鉛鉱では、Znを置き換えて、Fe(最高26%)、Mn(同6%)、Cd(同5%)、In(同0.5%)、Ga(同0.3%) などが入る。

出典:世界における亜鉛供給構造、地学事典

地質的には亜鉛鉱物と鉛鉱物は常に相伴って産出するので、亜鉛鉱山即鉛鉱山でもある。また、鉛以外にも随伴する金属・鉱物が多く、黄銅鉱、金、銀、磁硫鉄鉱、その他の金属化合物、また微量成分としてマンガ、カドミウム、錫、アンチモン、ビスマス、ガリウム、インジウムなどを伴う。特にカドミウム、インジウムについては、亜鉛鉱石、鉛鉱石から事実上すべて供給されている。

亜鉛鉱石は、通常他の金属と併産される。従って、鉱石の価値は併産される他の金属の価値と相関して評価される。供給におけるこの相互関連性があるため、これらの金属に対する需要や関係する他の金属の需給バランスに亜鉛の生産も影響される。また、亜鉛を含む精鉱は主たる金属により「亜鉛鉱」、「鉛鉱」、「銅鉱」、「混合鉱」、「その他鉱石」に分類される。

#### 亜鉛鉱床の賦存地域の特徴

亜鉛鉱床は、熱水鉱床と堆積層内鉱床に大別される。熱水鉱床は、1) 火山性塊状硫化物鉱床(日本の黒鉱鉱床など)、2) 鉱脈鉱床(豊羽鉱床など)、3) 塊状鉱床(スカルン鉱床、マント型鉱床など)、堆積層内鉱床は4) ミシシッピーバレー型鉱床、5) 碎屑岩中の

層状鉱床、6) 含銅頁岩型鉱床などに分けられる。

大規模鉱床は、火山性塊状硫化物鉱床や堆積層内鉱床に認められ、代表的な鉱床は Red Dog 鉱床(米国)、Sullivan 鉱床(カナダ)、Broken Hill 鉱床(オーストラリア)、Mt Isa 鉱床(オーストラリア)である。これら主要亜鉛鉱山の生産量を表 2 に示す。

表2 主要亜鉛鉱山の生産量

単位:t

年号	Broken Hill	Mt Isa	Sullivan	Red Dog
~ 1961	7,900,000	1924年生産開始	1895年生産開始	
1962	220,024	33,458		
1963	241,144	25,696		
1964	248,532	26,664		
1965	270,390	30,969	107,417	
1966	271,452	43,588	83,233	
1967	278,524	40,715	69,056	
1968	270,004	84,062	71,169	
1969	330,008	104,018	87,141	
1970	305,472	112,399	104,238	
1971	275,545	104,018	102,015	
1972	299,703	111,967	100,680	
1973	280,176	125,698	102,559	
1974	255,984	119,282	58,335	
1975	280,490	130,234	75,368	
1976	265,763	125,128	77,007	
1977	273,639	123,866	77,594	
1978	250,842	127,980	64,228	
1979	269,601	128,647	70,794	
1980	250,367	113,634	52,103	
1981	224,621	124,302	65,127	
1982	286,879	173,610	66,282	
1983	267,911	201,075	60,846	
1984	211,207	214,921	84,461	
1985	232,965	194,800	76,007	
1986	146,898	223,515	78,781	
1987	215,300	237,600	63,598	
1988	202,200	211,700	92,000	
1989	213,660	204,850	74,700	1990年生産開始
1990	221,340	209,220	18,400	188,400
1991	234,380	238,830	91,152	222,900
1992	206,000	228,370	98,340	219,000
1993	197,720	247,830	87,070	251,350
1994	190,930	255,600	104,240	297,700
1995	181,150	169,920	106,960	325,370
1996	174,926	203,490	108,110	294,600
1997	196,371	147,033	100,834	336,499
1998	181,097	147,033	98,123	445,000
1999	198,353	149,666	92,273	521,000
2000	184,058	144,029	92,534	531,200
2001	181,925	176,417	72,600	517,700
2002	146,554	189,494	2001.12閉山	567,000
2003	144,000	169,398		579,300
2004	140,400	191,433		554,200
2005	132,000	231,167		568,000
	17,950,505 (総生産量)	6,597,326 (1962~2004年)	3,035,375 (1965~2001年)	6,419,219 (1990~2004年)

出典: Canadian Minerals Yearbook, Australian Mineral Industry Annual Review Year Book of the American Bureau of Metal Statistics, Metals Economics Group

亜鉛鉱床の地理的賦存状況は、先進国に集中していることが特徴である。

1960年代前半のデータによると、埋蔵量と既採掘量では、北米、欧州及びオーストラリアの合計が、埋蔵量で世界の74%、既採掘量で世界の84%と大部分を占めている。これが、後で述べる亜鉛生産が先進国に集中し、他の金属のように途上国の政情の影響による亜鉛供給障害が起こらなかった要因の1つと考えられる。なお、この資料の1960年当時はブラジルや中国などが探査、開発が不十分で、この時点では途上国の埋蔵量は十分反映されていない(表3)。

表3 世界の地域別亜鉛採掘量と埋蔵量

地域	埋蔵量				採掘量	
	鉛(千t)	%	亜鉛(千t)	%	鉛(千t)	亜鉛(千t)
北米(西部)	24,088	28.5	19,500	15	29,983	26,819
北米(東部)	11,720	14	31,000	24	20,085	35,740
中南米	7,982	10	17,064	13	2,502	3,475
北アフリカ	1,822	2	2,208	2	2,800	1,860
中南アフリカ	1,366	1.5	2,905	2	2,800	4,500
アジア	4,621	5	9,908	8	3,068	5,295
ヨーロッパ	18,686	22	32,477	25	44,557	48,805
ソ連	2,107	3	1,813	1	5,219	8,270
オーストラリア	11,983	14	13,337	10	15,882	12,464
(約)	84,375		130,200		126,896	147,228

出典:世界の銅鉛亜鉛鉱床の規模について

世界の亜鉛埋蔵量は、米国内務省の1960年のデータでは、77百万tと積算されている。また、中国などのデータが評価された2000年では、世界の亜鉛埋蔵量は190百万tと積算され、オーストラリア、中国、米国及びカナダの4か国で世界の54%を占める。亜鉛埋蔵量の推移を表4に示す。

表4 世界の亜鉛埋蔵量推移 単位:百万t

	1960年	1970年	1975年	1980年	1985年	1990年	1995年	2000年	2005年
世界合計	77.1	117	131	162	170	147	140	190	220
北アメリカ	37.4			49	56				
米国	11.1	27	30	15	22	20	16	25	30
カナダ	17.2	25	34	30	26	24	21	11	11
メキシコ	3.6	4	4	3.0	7.0	6	6	6	8
中央アメリカ	5.4			1.0	1.0				
南アメリカ				18	12				
ブラジル				9.0	2.0				
ペルー				7.0	8.0	7	7	7	16
その他				2.0	2.0				
ヨーロッパ	23.6			40	39				
アイルランド				8.0	5.0				
ポーランド				3.0	3.0				
スペイン				4.0	6.0				
ソ連	11.8			11	11				
ユーゴスラビア									
カザフスタン									30
その他	11.8			14	14				
アフリカ	4.1			15	19				
南ア共和国				11	11				
ザイール					7.0				
その他				4.0	1.0				
アジア	7.3			24	25				
中国				5.0	5.0		5	33	33
インド				3.0	5.0				
イラン				5.0	5.0				
日本				5.0	4.0				
その他				6.0	6.0				
オセアニア	4.8			16	18				
オーストラリア		10	9	16	18	19	17	34	33
その他		51	54			71	72	72	59

出典:Mineral Facts and Problems Mineral Commodity Summaries

## (2) 亜鉛鉱山

19世紀における亜鉛の生産は欧州が主体であり、スペイン、イタリアやドイツのシレジアあるいはハルツ山地の高品位鉱脈や炭酸塩岩中の交代鉱床が主要な供給源であった。20世紀に入ると米国の生産量の伸びが著しく、1910年代には世界の半分以上を占めるようになった。この時期の米国の主要鉱床は、Tri-State(ミズリー、カンザス、オクラホマ州)などのミシシッピ・バレー型鉱床とCoeur d'Alene地域やButte、Binghamの鉱脈鉱床であり、1929年における両鉱床タイプの亜鉛生産量の比率は、ほぼ2:1であった。

1950年代までの他の主要生産国は、オーストラリア、カナダ、メキシコで、オーストラリアではBroken Hill(1883年生産開始)、Mount Isa(1924年生産開始)などが主要鉱山であった。カナダではSullivan(1895年生産開始)が長い間最大の鉛・亜鉛供給源であり、1950年代までカナダの鉛生産量の90%以上、亜鉛生産量の3/4を生産した。メキシコではSanta Eulalia、San Francisco、Fresnilloを始め多くの中小鉱山から銀とともに鉛・亜鉛が生産されていた。同国の鉱床はい

いずれも比較的低温の鉱脈あるいは石灰岩中のいわゆるマント型鉱床である。

1950年から1990年の国別亜鉛生産量の推移を概観すると、世界の生産量は3倍以上になっているのに、米国とメキシコは横ばいしないし下降気味であり、カナダ、オーストラリア、ペルー、中国が生産量を急増させている。この間にカナダとオーストラリアで新たに生産を開始した大型鉱床はいずれも塊状硫化物鉱床で

あり、米国でも巨大な堆積性塊状硫化物鉱床であるRed Dog鉱山が1990年に生産を開始した。

20世紀の間の亜鉛の主要供給源は、国別では欧州から米国へ、その後カナダ、オーストラリアへと変わり、また、鉱床タイプ別では鉱脈や交代鉱床からミシシッピ・パレー型へ、さらには堆積性及び火山性塊状硫化物鉱床へと主役が交代した。

世界の国別亜鉛鉱山生産量推移を表5に示す。

表5 世界の国別亜鉛鉱山生産量推移

単位:千t

国名	年	1860	1870	1880	1890	1900	1910	1915	1920	1930	1940
ベルギー		22	19	12.9	5.1	3.9	0.5				
オーストリア・ハンガリー		1.3	2.3	4.3	5.4	6.7	13.3	9.5		3.6	
フランス		0.1	0.5	4.6	15.9	22.4	16.9	7.9	1.7	8.1	1.4
ドイツ		55.4	64	99.6	139.3	155.8	227.8	196.6	150	138.7	261.8
英国		4.4	4	7.3	8.7	9.2	4.2	4.2	1.8	0.7	6
ギリシア					11	6.1	11.6		2.5	3.7	
イタリア			30.9	28.4	36.3	46.6	55.3	34	39.1	79.6	81.6
ノルウェー								2	1.8	5.6	
ポーランド					9.2	16.3	20.2		8.4	100	
スペイン			37.9	16.8	27.1	28.7	63.1	26.2	29.9	90	47.1
スウェーデン			9.4	14.5	20.6	20.3	16.5	19.6	16.5	30	29.1
フィンランド										0.5	7
ユーゴスラビア									1.5	7.5	31.8
欧州計		83.2	168	188.4	278.6	316	429.4	300	253.2	468	465.8
(占有率)		97%	95%	81%	81%	66%	43%	29%	30%	31%	24%
米国		0.7	4.9	22.8	57.8	112.4	294.3	533.4	532.9	506.4	414.9
(占有率)		1%	3%	10%	17%	23%	29%	51%	63%	33%	21%
カナダ						0.1	2	5.5	18.1	151.5	257
メキシコ						0.4	15.5	5.8	15.7	124.1	115
ペルー										11.3	17.7
ボリビア										6	12.2
アルゼンチン											35.2
日本								21.1	4.6	19.5	70.1
中国									2.8		
韓国										0.6	1.4
ミャンマー									2.3	61.7	52
トルコ										5.8	
チュニジア						5.5	10.6			0.7	0.4
アルジェリア					4.4	10.1	31.5		8	9.2	4
モロッコ										0.6	2.3
ザンビア										19.8	15.4
コンゴ											11.1
ナミビア											1.4
オーストラリア					0.1	7.3	209.2	133.6	10.2	122.5	246.1
ロシア・ソ連		1.8	3.8	4.4	3.8	6	8.6	5.5	0.2	4.3	
世界計		85.7	176.7	233.1	344.7	479.6	1,001.1	1,042.00	848	1,512.00	1,971.00

出典:World Non-Ferrous Metal Production and Prices, 1700~1976

### 3. 亜鉛製錬の変遷

亜鉛製錬技術の歴史については、徳永博氏の詳しい著作があり、同氏の記載を参考に紹介する。

#### (1) インドの亜鉛製錬

近年、インドのラジャスタン州（インド北西部）ザワールで、紀元 1400 年代のものと考えられる粘土製レトルトを使用した亜鉛製錬遺構が発見された。ザワールでは古い製錬所の遺構とジャイナ教の寺院（紀元 14～15 世紀）のいくつか極めて良好な状態で温存されていた。大英博物館の P.T.クラドックらの国際チームにより発掘が行われ、最終のレトルトを並べたままの良好な状態の炉が見つかった。

クラドックによると、レトルト中の装入滓はガラス化したペレットまたはボールの形状であることが分かり前述の古文書にある「カラミンまたは亜鉛焼鉱と糖蜜、バターなどの粘着性有機物質を練り合わせてボールにする」という記述のとおりで、装入物の形状、レトルトの形状などは全く同じであった。

ザワールで発見されたレトルトは内容積が 750cc と 1,200cc の 2 種があり、レトルトに亜鉛焼鉱と有機物質とを練り合わせてボール状にしたものを詰めてから朝顔状のコンデンサー（受容器）を封泥で塗り付けてシールし、最後に細い木製の棒を差し込んである。

（注）レトルト：フラスコの頭を横に細い管状に曲げたような形の、化学用具。蒸留用。

#### (2) 英国の大規模亜鉛製錬

欧州で最初に金属亜鉛を製錬したのは、英国のウィリアム・チャンピオン（1709～1789 年）とジョン・チャンピオン（1705～1794 年）の兄弟である。ウィリアムが異極鉱から金属亜鉛を蒸留する方法で特許をとったのは 1738 年であった。

インド・ザワールの亜鉛大規模製錬は 15 世紀に始まったが、それから 300 年もの間、欧州の黄銅製造業者は亜鉛の製錬を導入しないで、金属亜鉛をインドから輸入し続けた。

チャンピオンは 1739 年に英国の Bristol 近郊の黄銅工場に欧州で初めての大規模な亜鉛製錬所（プリストル法）を建設した。これ以前に、欧州の他の地域で小規模ながらも亜鉛が生産されていたかどうかということ、チャンピオンはプリストル法を独自に開発したのかまたは何処からか情報を得たのか今なお明らかになっていない。

チャンピオンが開発した大規模亜鉛製錬（プリストル法）は、従来のガラス製造炉と同じように、火力増大と環境改善のために大型の煙突を付け、原料を大きなつぼに入れて炉の中段の周辺に置いた状態で、下段中央から石炭燃焼ガスを中段に上昇させて、つぼの周辺を通して加熱する方式になっている。また、つぼに蓋をして密閉し、つぼの底に穴を開けて鉄パ

イプを取り付け、そのパイプを炉の中間床を通して下段の冷却室に下げてその下に凝縮した熔融亜鉛を受け取るトレイを置くようにした。この方法はインドのザワール法と同じ下方蒸留（distillation perdescensum）法である。つぼの底に穴を空けて、それに鉄パイプを取り付けて極めて効率の良い亜鉛蒸気のコンデンサーにしたところが成功の要点であった。

チャンピオンは最盛期には 30 余の亜鉛、黄銅用の炉を揃えて年間 200t の黄銅を生産して隆盛を極めたが、輸入業者による大量のインド産金属亜鉛の輸入のために亜鉛トン当たりの価格が 260lb から 48lb まで下落し、採算面で困難に立ち至った。

また、プリストル法の原料は、カラミンまたは含亜鉛鉄鉱を火床で加熱して鉄を製錬する際に捕集される煙灰（粗酸化亜鉛）であったが、亜鉛生産の増加とともに酸化亜鉛鉱が枯渇しはじめて原料不足となったので、チャンピオンは閃亜鉛鉱（硫化亜鉛）をばい焼して焼鉱（酸化亜鉛）にしてプリストル法の原料とすることに成功して、1758 年に特許化した。これから閃亜鉛鉱が亜鉛製錬の主原料となっていった。

#### (3) 各国の亜鉛製錬

##### 英国法亜鉛製錬

プリストル法を発展させたのが 1850 年頃の英国法蒸留亜鉛製錬方式であり、加熱炉中のつぼからの亜鉛蒸気を底部の冷却室で、粗メタルとしているところに特徴がある。

##### ドイツ法亜鉛製錬

ドイツでは英国法に近い、つぼから亜鉛蒸気を上へ出して、そこで捕集する方式の Schlesiens（シュレーゼン、シレジア（Silesia））法が採用された。

1798 年に、ルーベルグが英国からプリストル法の技術を Schlesiens に持ち帰り、ガラス製造炉を使って改良を加え、大口径のレトルト（マッフル）を使用し、大量の亜鉛を処理できる亜鉛蒸留製錬炉を建設した。

1852 年にはライン河沿岸に亜鉛鉱床が発見されたのを契機に急成長を遂げて、ドイツが世界最大の亜鉛生産国となった。

##### ベルギー法亜鉛製錬

ベルギー法は、つぼを横に置き、しかも長いつぼレトルトを使用し、その先端に冷却用のコンデンサー（凝縮管）を設けたもので、英国法を豎型とするならば横型というべき方式である。

ベルギー・リュージュ生まれのドーニーは、近郊のフィエール・モンタン鉱山のカラミンから金属亜鉛を生産する研究を続け、1808 年に亜鉛の大規模製錬に成功した。これは小口径のレトルトを使い、熱効率の良さを特徴とする。ベルギー法が開発され、ベルギーは欧州第 2 の亜鉛生産国となった。

#### (4) 米国の台頭

米国では、1835年にワシントンの造兵廠で、ベルギーから技術者を呼んで小規模な亜鉛蒸留炉を建設し、度量衡の標準原器用の黄銅製造に必要な亜鉛を生産したのが初めてであった。ここではニュージャージー北部から産出した紅亜鉛鉱（Zincite, ZnO）を原料とする小型スベルター炉が使われた。

米国で最初に亜鉛の商業生産が試みられたのは、1850年ニュージャージー州 Newark の工場においてであったが、同地に産出する Franklinite（フランクリン鉄鉱、 $(ZnMn)Fe_2O_4$ ）を原料としたが、鉱石中の酸化鉄がレトルトの損傷を招き失敗に終わった。その後、いくつかの失敗があり、1860年にイリノイ州の La Salle 及びペンシルベニア州の Bethlehem の工場で成功を収め、これが、米国における亜鉛産業の始まりといわれている。

技術革新の面では、1851年には、鉱石から直接酸化亜鉛を製造する Weatherill 法（American 法）の工程が開発されており、その後では、1878年にイリノイ州の Peru で再生炉が導入された。

湿式法による生産開始は、1880年代であるが、閃亜鉛鉱のばい焼にマッフル炉の導入があり、大きな進歩をみた。

連続蒸留法は、New Jersey Zinc 工場の豎型レトルト法によって初めて成功した。

La Salle 工場、Bethlehem 工場の成功をもたらしたのは、Tri-State（ミズリー、カンザス、オクラホマ）、テネシー州、ウィスコンシン州にまたがる亜鉛地帯（Zinc belt）の鉱床であった。この地帯の鉱床は比重の小さな石灰岩とドロマイト層中に粗く結晶した比重の大きい閃亜鉛鉱（ZnS）が存在するもので、ジグやテーブルを使った比重選鉱で、黄鉄鉱の含有量の少ない高純度の亜鉛精鉱（Zn60%）の分離が可能であった。亜鉛蒸留製錬の場合は鉱石中に鉄が高いとレトルトに穴が空いて致命的な欠陥となるので、5%以上の鉄含有品位にはペナルティーがついた。

La Salle での操業成績と開発は米国における亜鉛蒸留製錬に大いに貢献した。生産能力を増加させるためにレトルトの段数を増やし、横に長い炉を建設したので、加熱ガスの流れは底から上方よりも炉内を水平に通るようになった。1872年には最初の大規模炉が建設され、408本（片側204本）のレトルトを装備していた。

1895年にカンザス州で天然ガスが発見され、引き続きオクラホマ、テキサス州でも発見されて以来、亜鉛蒸留炉の建設がこの地域に集中した。

また、欧州では24時間の蒸留サイクルであるのに対して48時間サイクルを採用してレトルト寿命を延ばし、亜鉛の凝縮効率を向上させることによって、炉の生産性を削減しても欧州からの輸入亜鉛よりも経済性があった。

米国はドイツを追い越して世界最大の亜鉛生産国となった。

#### (5) 第1次世界大戦による亜鉛産業の変化

##### 欧州亜鉛産業の疲弊

1914年第1次世界大戦が勃発し、欧州が主戦場となった。1917年4月に米国が参戦し、1918年に第1次世界大戦は終了した。

欧州が戦争から受けた被害の最たるものは人口減少と工業の崩壊であった。全欧州で戦死者が800万人、民間人の死者が500万人、これにロシアの内乱による死者を加えるとこの数字は倍加する。さらに1918年から19年にかけて猛威をふるったインフルエンザで数千万人の命が奪われ、いっさいを含めると死者は6,000万人にのぼったという。工業の崩壊は、さらに顕著で、ドイツは第1次世界大戦開始前年の1913年に比べて工業生産指数は戦後59%まで落ち込み、その後も低迷を続けて戦前のレベルにもどるには14年もかかった。戦争の被害は戦勝国の英国、フランスにも及びドイツと同じ経過をたどっている。

第1次世界大戦は他の金属よりも亜鉛に徹底的に影響を与え、戦争終結後数年間は立ち直ることができなかった。

第1次世界大戦勃発前の、米国を除く世界の亜鉛産業は比較的単純な構造で、オーストラリア、スペイン、イタリアの鉱山からの亜鉛精鉱をベルギー、ドイツ、英国、フランスなどの欧州の製錬所で処理して、世界の金属亜鉛の67%を生産し、その亜鉛の大半を生産国で、黄銅、亜鉛板、亜鉛華などの加工品にして輸出していた。また、ドイツとベルギーの製錬会社間には生産割当契約があり、大戦の寸前にはドイツの Beer Sondheimer、Metallgesellschaft、Aaron Hirsch の3社がカルテルを支配していた。この3社をメタルトリオと呼んでいた。その後のカルテルと比べると、国際カルテルというよりはベルギーとドイツによる世界独占組織というべきものであった。

戦争がこのカルテルを完全に打ち砕いてしまった。戦闘はベルギー、北部フランス、ロシア領ポーランドの製錬所集中地域のだ真ん中で行われた。従って、米国を除く世界の亜鉛産業のほとんどを消し去ったと言っていいほどの被害を受けた。表6に示すようにベルギーの被害が最もひどくて生産は5%まで減少し、ドイツが33%、欧州全体の生産量は67万tから19万tまで減少した。銃弾とその薬莖は黄銅製であるために戦いが始まると亜鉛の需要は急激に増加した。

また、製錬設備の破壊だけでなく、戦争後半には大西洋でのUボートの無差別攻撃による船舶不足に見舞われて、大きな容積を占める亜鉛精鉱よりは金属亜鉛を運ぶようになった。

表6 世界の国別亜鉛製錬生産推移

国名	第1次世界大戦														単位:千t
	年	1885	1895	1905	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1925	
ベルギー		80.3	115.5	142.6	204.2	145.9	51.7	22.9	10.3	9.2	19.9	84.3	66.1	170.9	181.7
オランダ			0.4	13.8	24.3	16.3						2	6.4	21.1	13.7
フランス		15.1	24.2	43.2	67.9	42.5	19.2	20.3	22.9	18.3	10.8	20.1	24.2	64.3	47.4
イタリア			0.3					0.3	0.4	1.2	1.3	1.2	0.5	6.5	26.4
スペイン		4.2	6	6.2	6.9	13.6					16.3	9.6	6.7	15.1	12.1
英国		24.7	30	50.9	66.2	50.8	52.4	52.6	51.9	39	38.2	25	5.8	42.6	64
ノルウェー					9.3	19					4.4	1.8	2	6.8	45
ドイツ		129.1	150.3	198.2	281.1	236	185.4	178.1	186.5	185.2	93.4	99.2	90	58.6	124.2
ポーランド				7.6	8.2						4.7	5.6	68.9	114.4	85
チェコスロバキア															9.7
ユーゴスラビア															3.4
欧州計 (占有率)		253.4 84%	326.7 78%	462.5 70%	668.1 67%	524.1 59%	308.7 37%	274.2 28%	272 27%	252.9 30%	189 29%	248.8 35%	270.6 55%	500.3 44%	612.6 46%
米国 (占有率)		36.9 12%	81.3 19%	184.9 28%	314.4 31%	320.2 36%	444 53%	606.2 62%	607.3 61%	469.8 56%	422.4 65%	420.3 59%	181.9 37%	519.7 46%	381.5 29%
カナダ				2.5	3.3	4.5	10.6	13.5	15.9	14.6	18.1	24	34.9	135.6	
メキシコ													1.3	32.1	
日本				1.8	5.9	21.1	39	54.7	39.9	19.8	15.7	10.4	16.9	34.2	
オーストラリア			0.6	3.7	4.5	5.1	4.9	3.6	9.2	6.3	9.8	1.4	46.4	68.7	
ソ連													1.7		
ザンビア														21	
世界計		300	417	659	1,001.00	889	833	978	993	836	652.1	712.7	488.3	1,135.00	1,337.00

出典:World Non-Ferrous Metal Production and Prices, 1700 ~ 1976

## 米国の寡占化

欧州の亜鉛産業の崩壊で利益を得たのは米国であった。製錬能力のプレミアムが反映して製錬費は1915年の6月には亜鉛トン当たり10\$であったのが10倍の100\$に跳ね上がった。この製錬費の高騰に刺激を受けて米国の製錬会社は工場建設、亜鉛増産に努めた。米国の製錬能力は1914年から1916年までの2年間に2倍の90万tに跳ね上がり、これは平年の国内需要の3倍に相当し、世界消費量の110万tに迫るほどであった。亜鉛の輸出は1913年の1.5万tから1916年には20万tまでふくれ、これにカートリッジなどの軍需品の形での膨大な輸出品の亜鉛純分を含めればその量は倍加した。(数値は徳永による)

## 米国の行き詰まりと欧州の復興

米国での世界需要の80%に達するような異常ともいえる製錬能力の増大は、早くも戦争終期には深刻な問題として現れて、米国の製錬業者は30%の減産を強いられた。また、年間90万tもの亜鉛を生産するには鉱石が足りなかった。後に、米国の主要亜鉛鉱石生産地となるTri-State(トリステート)の低品位亜鉛鉱床は、まだ、優先浮遊選鉱の技術が未熟であった時代で、コスト的に処理対象とならず、従って膨大な製錬能力に見合う鉱石を供給するには外国の亜鉛鉱山を確保する必要があった。このとき、米国が世界の亜鉛産業を独占できるチャンスであったが、米国政府も製錬会社も外国での亜鉛鉱石手当てに動かなかった。積極的に海

外に進出しようとした例として、USスチール社のドノラ工場はオーストラリアの亜鉛精鉱を処理する計画を立てて1914年と1915年にその亜鉛精鉱を輸入して処理したが、1916年には英国政府が干渉して、英国の製錬能力よりはるかに大量の亜鉛精鉱購入の長期契約を結んで妨害したため、USスチールの計画は途絶した。米国は、亜鉛精鉱の極端な不足に対して国内需要充足型亜鉛製錬産業を目指すこととなった。

欧州では、戦後、産業の混乱が続いたので、欧州での米国産亜鉛の需要は数年続いた。燃料不足は全欧州の製錬所に影響し、弱体化したベルギーとフランスの亜鉛産業が再開するには時間がかかった。その結果、亜鉛価格は高めに維持され、これがかえって欧州の亜鉛産業を短期間に回復させる原動力となった。

欧州亜鉛産業は1923年になって再び活況を帯びてきた。ドイツではなおメタルトリオ(前出の主要3社)の支配下にあった。ベルギーとフランスの亜鉛製錬は戦前の生産レベル以下であったが拡張を続けていた。問題は亜鉛鉱石の確保で、オーストラリア・Broken Hill鉱山に匹敵するほどの亜鉛鉱山の発見はなく、世界的亜鉛精鉱欠乏の恐れがあった。ところが、1925年を境にして優先浮遊選鉱による亜鉛精鉱が市場に出回り始めて、一転して鉱石過剰となり、一方、亜鉛電解が実用段階まで開発されて、石炭資源はないが、亜鉛鉱山が水力発電を持つ国が亜鉛製錬最適地国となるという亜鉛産業界の変革が起きた。

## 4. 選鉱、製錬技術の革新

### (1) 選鉱

浮遊選鉱の原理の応用は、1860年には英国で試みられていた。また、1886年には油を使って金属硫化物を分離することが試みられた。

浮遊選鉱は基本的に、一部の金属硫化物群の鉱物粒は水に濡れにくい（疎水性）ので、ちょうどアルミの一円玉が表面張力で水面に浮くのと同じ理由で水面に浮上するが、その他の脈石（不要な鉱物）、酸化鉱などの粒子は水に濡れやすいので水中に懸濁する性質を利用して両者を分離する方法である。しかし、水面は限られた面積しかなく、油の層を深くしても保持できる鉱物粒の量は限られている。ここで、泡を立てて、水と空気の界面の面積を増加することが考案された。この泡を水中に潜らせて浮上させると泡が水中の硫化物粒を吸着して浮上する。しかも油は水面に極めて薄く、理想的には単分子膜を形成するので、僅かな油の量を添加するだけで全部の泡の内外面は油の分子で覆われる。この泡の界面の効果が浮遊選鉱の効率を上げて、浮遊選鉱技術の実用化が成功した。

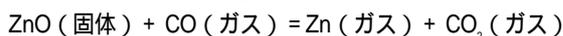
1900年には、鉱石中の炭酸塩鉱物と硫化物に対する酸の反応で発生するガス（ $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ ）を利用するという最初の泡沫選鉱（froth flotation）の端緒が開かれ、これが浮遊選鉱の主流となった。その後、発泡方法と油の減量の改良が加えられた。

1905年（明治38年）に、オーストラリアのBroken Hill 鉱山で、浮遊選鉱の工業化に世界で初めて成功した。同鉱山では、それまでの比重選鉱では難しかった閃亜鉛鉱の比重に近い脈石（不要な鉱物：石榴石、薔薇輝石など）を含む鉱石から脈石を分離することがこの浮遊選鉱によって可能となった。オーストラリアは第1次世界大戦前の1910年には欧州、とくにベルギーへの亜鉛精鉱の最大供給国になった。

### (2) 亜鉛の乾式製錬

亜鉛の製錬には乾式法（蒸留亜鉛）と湿式法（電気亜鉛）がある。

亜鉛の乾式製錬法は、酸化亜鉛の炭素還元反応が基本であり、これはすべての乾式法（水平レトルト法、豎型レトルト法、電熱蒸留法、溶鉱炉法）についていえる。反応式は、次のように表される。



この反応は工業的には、1,100 ~ 1,300 で実施されるが、この温度では回収される亜鉛が蒸気になるため、この蒸気をコンデンサーで凝縮させて溶融メタルを得る必要がある。これが亜鉛の乾式製錬の大きな特徴である。

#### 水平蒸留法

水平蒸留法は亜鉛を近代工業的に製錬する最初の方法として、17 ~ 18世紀にかけて確立された、パッチ

方式による蒸留プロセスである。この方法では、混合された鉱石と還元剤を耐火粘土で作られたレトルト内に装入し、外熱により亜鉛を還元蒸留させる。この方法は、小型のレトルトを多量（150 ~ 300本/炉）に使用するため、労働生産性が低い上に環境も劣悪であったため、レトルト法としては次第に豎型法に移行していった。

#### 豎型蒸留法

本プロセスはかつては欧米及び日本で広く用いられたが、現在はほとんど実施されていない。これは連続蒸留法で、SiC製の大型レトルトを用いる。レトルトサイドに設置された燃焼室では、ガス系の燃料が用いられ、1,100 ~ 1,300 に保たれている。レトルト内の原料は、間接加熱を受け反応が進行する。この方法では、還元された亜鉛の蒸気とCOガスを上昇させるために、レトルト内部の通気性を保つ必要がある。このために原料は、前処理工程で強固な団鉱とされる。

#### 電熱蒸留法

連続蒸留法として開発されたもう1つの方法が本プロセスで、三田市製錬所で操業されていた。この方法は、焼結鉱とコークス粒の混合物に直接電気を流し反応温度を得る。いわゆる内熱式の円筒電気炉を用いる。豎型蒸留法に比較して1炉あたりの亜鉛生産能力は大きい、比較的大量の電力（2,750kWh/t・Zn）及びコークス（440kg/t・Zn）を必要とする。本方法でも、炉内の通気性を保つために、装入物を塊状にすることが必要である。

#### ISP法（溶鉱炉製錬法）

英国のImperial Smelting Corp. Ltd.が開発したProcessで、亜鉛と鉛を同時製錬できるという特長がある。つまり、亜鉛と鉛の混合鉱を溶鉱炉でコークスと共に反応させ、発生した亜鉛蒸気を溶融鉛のシャワーで急冷し、比重の差により分離回収する方法である。これにより蒸留亜鉛と粗鉛が同時に得られる。日本でも、第2回で既述したように住友金属鉱山（株）播磨製錬所と八戸製錬（株）八戸製錬所が導入している。

### (3) 亜鉛の湿式製錬

電解法と呼ばれるもので、亜鉛精鉱をばい焼して酸化亜鉛とし、これを硫酸に溶かして電気分解により金属亜鉛を得る方法である。この方法は、1915年米国のアナコンダ及びカナダのトレイル製錬所で同時に工業化に成功したもので、もともとは蒸留法では実収の悪すぎる低品位鉱を対象として研究されたものである。

北米のロッキー山脈地域の鉱床のように方鉛鉱、黄銅鉱、閃亜鉛鉱が均等に含まれる鉱石からは、バルク浮遊選鉱で脈石の分離は可能であるが金属硫化物間の分離はできないので、得られる混合精鉱を鉛精鉱として出荷すれば亜鉛品位が高いので過酷なペナルティが

課せられ、亜鉛精鉱としては亜鉛品位が低すぎるだけでなく、鉄品位が高いのでレトルト蒸留原料とはならず、依然として山元に積み上がっていた。また、銅鉛 亜鉛混合硫化鉱から重力選鉱で方鉛鉱を分離し、次にバルク浮遊選鉱で脈石を分離した亜鉛精鉱は、亜鉛の品位が低いのはともかくとして、鉄が10%以上含まれていてレトルト蒸留炉には供用できないので、これらの亜鉛精鉱とは名ばかりの亜鉛30~35%、銅2~5%、鉛5~15%、鉄10~15%の混合硫化鉱というべき精鉱が大量に残り、これを対象とした新製錬法の研究開発が1900年以降も継続された。溶融塩化亜鉛電解法などが試された後に、亜鉛電解の現行法である硫酸酸性亜鉛電解法(レトランジェ法)が開発された。技術的問題が解決し、経済的な採算性を検討していたところ、第1次世界大戦が勃発し、亜鉛価格は急騰した。レトルト蒸留に供用できない混合硫化精鉱を大量に堆積していた鉱山会社は一斉に電解工場建設を計画した。これに即応したのが、アナコンダ社(The Anaconda Copper Mining Co.)とコンソリデーテッド社(The Consolidated Mining and Smelting Co.)であった。アナコンダ社は1915年暮れにモンタナ州アナコンダで生産を開始した。翌1916年モンタナ州Great Fallsに100t/日規模の工場を建設した。同時にコンソリデーテッド社も1916年初頭にカナダB.C.州Trailに60t/日規模の設備を建設した。米国だけでも、戦争のさなかに少なくとも12工場が建設されるという亜鉛電解フィーバーが起こった。

この方法で、残滓の再生利用が促進され、環境問題が軽減された。現在では、湿式・電解製錬法が世界生産の太宗を占めている。

#### (4) 亜鉛製錬の推移(データは徳永による)

錬金術的亜鉛製錬はさておき、大規模製錬はザワール法(るつぽ法)が15世紀にインドで始まり、同じ大型るつぽを使ったプリストル法が1739年英国で開発され、一時期は独占的に亜鉛を生産した。1798年にシレジア法、1808年にベルギー法が相次いで開発され、また、亜鉛圧延ロール建設や溶融亜鉛メッキ専業工場建設などの需要面の伸びがあって、1840年代の年間平均亜鉛使用量は5万tに達した。これをプリストル炉とベルギー、ドイツの水平レトルトによる蒸留亜鉛でまかっていた。

1860年には米国で水平レトルト法による亜鉛生産が開始され、黄銅と溶融亜鉛メッキの需要の伸びに支えられて、亜鉛生産は1860年代には12万t/年、1870年代は20万t/年、1880年代には35万t/年、1890年代には75万t/年と急激な伸びを示し、そのほとんどが米国、ドイツ、ベルギーの水平レトルト蒸留炉によるものであった。したがって、シレジア法が開発されて以来、第1次世界大戦の勃発までの116年間は水平レトルト法の独壇場であった。その間に数多くの新製錬法が試みられたが、定常操業には至らなかった。

第1次世界大戦直前の1913年の世界の亜鉛生産は約110万t台にまで増加し、その内訳は1907年にドイツを追い越して世界第1位の生産国となっていた米国が30万t/年、ドイツが27万t/年、ベルギーが19万t/年を生産し、この3か国で世界亜鉛生産の80%近くを占めていた。

大戦勃発は欧州の亜鉛製錬集約地域を破壊し、銃弾の黄銅製カートリッジ用亜鉛の戦時特需を引き起こしたが、これに対応できる国は米国だけであった。亜鉛価格の暴騰により、米国では採算悪化のために休止中の石炭焼き水平レトルト炉のほとんどが再開し、また、天然ガスを使用するレトルト炉を短期間に築炉して1917年には世界の亜鉛生産100万tのうち60万tを米国で生産した。さらに、1915年には試験工場も含めて12の電解工場が乱立した。

大戦終了後には、大量の亜鉛ストックと世界不況とが重なって世界亜鉛生産量は半減して約45万t/年(1921年)まで落ち込んだ。特に米国は1/3以下の約20万t/年まで下落した。しかし、カナダのトレイルとオーストラリアのリスドンの大規模電解工場では順調な生産を続けた(表7)。

欧州の復興や米国の製錬所の淘汰などを経て、第2次大戦前の1935年の世界亜鉛生産は約135万t/年、電解亜鉛のシェアは37%まで増加した。

また、鉄の含有量の高い混合鉱が処理可能で、電力さえあれば立地を選ばない等の特質のもとに亜鉛電解法が急速に普及した。一方1925年頃より優先浮遊選鉱で処理した鉄10%以下の亜鉛精鉱が豊富に出回り始めてからは、特に米国で蒸留製錬の連続化、省力化の開発が強力に取り進められ、1929年には豎型蒸留法、1936年には電熱蒸留法の商業炉が建設され、技術を確立した豎型蒸留炉は英国、ドイツ、フランス、日本に導入され、電熱蒸留炉はロシア、日本、ドイツその他でも操業された。

また、他の金属で常道となっていた溶鉱炉製錬を亜鉛にも応用しようという試みが1860年頃から各国で強力に行われ、多くの失敗の後に、スブラッシュコンデンサーに亜鉛の代わりに鉛を使って亜鉛ミストの吸収媒体にするという発想を生み出し、戦後になって炉頂に空気を吹き込むことによる亜鉛蒸気の再酸化を防止するという発想の転換による画期的な開発を行って1960年には商業炉を英国とオーストラリアに建設して成功を収めた。

第2次世界大戦後の特徴として、亜鉛電解の生産シェアが37%から80%まで伸びたこと、電解法が49%まで増加した1965年の時点でも水平レトルト法がなおも26%も存続していたこと、豎型、電熱、溶鉱炉法がシェアを伸ばしながら5種類の製錬法が併存したことがあげられる(表8)。

(2006.8.1)

表7 世界の製錬法別亜鉛生産推移(1913~1935年)

単位:千t

年次	レトルト蒸留			電解			合計		
	米国	米国以外	計	米国	米国以外	計	米国	米国以外	計
1913	320	687	1,007		3	3	320	690	1,011
1914	336	539	875		3	3	336	543	878
1915	460	376	836	0	3	3	460	379	839
1916	607	366	973	10	6	16	617	372	989
1917	596	372	968	23	12	35	619	384	1,003
1918	441	335	777	35	18	53	477	353	830
1919	403	212	615	25	21	46	428	233	661
1920	388	271	659	47	30	77	435	301	736
1921	185	223	408	10	29	40	196	252	448
1922	289	327	616	50	46	96	339	373	712
1923	417	405	822	64	75	140	482	480	961
1924	416	457	873	70	78	148	486	535	1,021
1925	464	525	989	72	88	159	536	612	1,148
1926	478	554	1,032	101	113	214	579	667	1,246
1927	454	644	1,098	102	128	230	557	772	1,328
1928	417	706	1,122	145	154	299	562	859	1,422
1929	431	713	1,144	142	187	328	573	900	1,473
1930	339	677	1,016	119	278	397	458	955	1,412
1931	198	482	680	75	254	329	273	735	1,008
1932	173	381	553	21	216	237	194	596	790
1933	214	447	661	80	263	343	295	710	1,004
1934	263	535	798	70	316	386	333	851	1,184
1935	284	564	848	107	394	501	391	958	1,349

出典:「亜鉛」その不思議な生い立ち(原典:A. Zentner)

表8 各亜鉛製錬法の生産比率の推移

単位:%

	開始年次	1913年	1920年	1925年	1930年	1935年	1960年	1965年	1970年	1980年	1995年 <sup>(2)</sup>
水平レトルト法	1798	99.7	90	86	72	63	36	26	4	1	(1)
電解法	1915	0.3	10	14	28	37	51	49	68	79	81
堅型レトルト法	1929						7	11	9	5	(1)
電熱蒸留法	1936						3	8	7	6	(1)
溶鋳炉法(ISP)	1960						3	6	12	9	13

(1):水平、堅型、電熱法の合計で6%

出典:「亜鉛」その不思議な生い立ち

(2):1995年は生産能力

## 参考文献

「亜鉛」その不思議な生い立ち&lt;古代から現代までの亜鉛の歴史&gt;(1997) 徳永博

亜鉛ハンドブック(改訂版)(1993) 日本鉛亜鉛需要研究会

亜鉛よもやま話(1991) 木内謙三

古代の技術史&lt;上&gt; 金属(2003) R.J.Forbes(訳本)

世界における亜鉛の供給構造(1984) 金属鋳業事業団

世界の銅鉛亜鉛鋳床の規模について 定量的鋳床成因論の試み(その2)(1976) 矢島淳吉 鋳山地質 vol.26, n.4

銅、鉛、亜鉛、金、銀鋳石供給源の過去・現在・未来(1992) 佐藤壮郎

非鉄金属の実際知識(1967) 渡部亮、高橋正夫

World Non-Ferrous Metal Production and Prices,1700-1976(1979) C.J.Schmitz