

- |   |  |
|---|--|
| 5) L. C. Chang & G. Derge: Trans A.I.M.E. 1946 T.P. No. 2101  | 8) 向坊隆: 化學物理, (1950) 2, 2  |
| 6) G. Masing: Handbuch der Metal-Physik 1/2 溶融鹽關係の文献は本書にくわしい. | 9) N. W. Thibault: J. of Mineral Soc of Amer. (1944) 7~8                 |
| 7) M. Rey: Revue de Métallurgie, 46 (1949) 849                | 10) J. O'M Bockris & J. A. Kitchner: Trans. of Faraday Soc. (1952) 1, 75 |

## エール式電気爐によつて高速度鋼屑より W, Cr 及び V を回収したる實驗報告

(昭和 28 年 4 月本會講演大會にて講演)

酒井 晋一郎\*

### EXTRACTION OF TUNGSTEN, CHROMIUM AND VANADIUM FROM HIGH SPEED STEEL WASTES WITH AN HÉROULT FURNACE

*Shinichiro Sakai*

#### Synopsis:

Because of small resources of tungsten, chromium and vanadium, which are the most important elements in high speed steel, it is an urgent problem in Japan to extract these elements from oxidizing slag, hammer scale or grinding wastes in steel works.

The author attempted the extraction of these elements by the following methods in Héroult furnace and obtained a good result: i.e the extraction rates of tungsten, chromium and vanadium were at least 90%, 80% and 20% respectively.

- 1) Addition of the oxidizing slag to the specially prepared carbide slag.
- 2) Direct reduction of scales and grinding wastes in coaks powder and ferro-silicon.

The author also calculated the equilibrium condition between oxides of these elements and carbon and proved that the best working temperature range for extraction of the tungsten and chromium from 1600°C to 1650°C, but extraction of the vanadium was almost impossible at that temperature range.

#### I. 緒 言

高速度鋼の合理化生産は、第一に其の主成分であり且高価なWの有効適切な使用にあるとゆう事が出来る。現実的な問題として、其のWの全てを市場価格の Fe-W を以つて償ふとすれば、到底採算的に成り立つものではない。特にW資源の不足している我国にとつては高速度鋼屑よりWの回収は焦眉の問題であらうと思ふ。こゝにゆう高速度鋼屑とは、鍛造圧延工場よりの返り屑は勿論のことハンマースケール、研磨粉、酸化期鋼滓等凡そWを含有するもの全てを意味するのである。

従来高速度鋼屑を装入原料に加えたエール式電気炉操

業法は、熔解方法にも依るが、一般にはW含有量の40%を酸化消耗させ廃棄せられているが、其の鋼滓中には6~8%のW, 1~2%のCr, 0.4~0.7%のVを含んでいる。此の酸化消耗を嫌つて、従来一般には、鍛造、圧延等の返り屑は高周波炉に依つて再熔解する方法が採用されているが、再熔解を繰返すと不純物は富化せられ、品質特に衝撃値を低下せしめる事甚しく且、ハンマースケール、研磨粉、ミーリング屑の如き酸化した屑は使用することが出来なかつた。又ジロー炉に依る還元熔解は、作業としては最も簡単であるが、C, P及びS共に著し

\* 不二越東富山製鋼所銻鋼課

く高くなり高速度鋼煉製のW源としては使用する事が出来ない。

文献<sup>1)</sup>に依ると、最近米国に於て 6t のエル-式電気炉を使用してハンマースケール及び研磨粉の直接還元を行つてゐるので、当製鐵所に於ても其の操業方法の可否を確かめ、更に酸化期鋼滓を同一炉の還元鋼滓中に投入還元して、Wは 90%、Cr は80%、V は 20% 以上の回収実績を得た。酸化鋼滓を除滓して再び還元期に加えるとゆう事は、あくまで正規の酸化沸騰精煉を実施して不純物を浮揚せしめること、還元鋼滓が作り易い事と、次の研究課題である酸化鋼滓を脱P処理してWを富化して還元期に加える準備の爲である。

圧器は 1800K.V.A, 最高電圧 180V, 電極は 255mm, 炉底は焼ドロマイトを粘結剤を使用せずにスタンプしたもので、出鋼後の補修は生ドロマイトで行つた。

第1表 装 入 原 料

装入原料 kg	%	原料化学成分 %			原料中に含まれる有用成分 kg		
		W	Cr	V	W	Cr	V
高速度鋼屑 1600	50	18	4	1.1	288	64	17.6
低 磷 鉄 500	15.6						
砂鉄還元純鐵 600	18.8						
軸受鋼屑 500	15.6		1.5			7.5	
計 3200	100				288	71.5	17.6

II. 實 験 爐

実験に使用した電気炉は、3t エル-式電気炉で、変

第2表 操 業 實 績

No	酸化末期熔湯成分 %			酸化期鋼滓投入後熔湯成分 %			差 物 A kg					装入原料+差物 kg	出鋼量 kg	
	W	Cr	V	W	Cr	V	Fe-W	Fe-Cr	Fe-V	Fe-Mn	Fe-Si			計
1	5.60	1.64	0.15	8.55	2.36	0.20	500* (385)	100* (60)	—	18	12	630	3830	3530
2	5.46	1.62	0.12	8.51	2.30	0.18	500 (385)	120 (72)	—	20	12	652	3852	3600
3	5.65	1.71	0.15	8.56	2.45	0.18	520 (400)	120 (72)	95* (38)	20	12	767	3967	3690
4	5.05	1.29	0.13	8.40	2.48	0.15	520 (400)	150 (90)	95 (38)	20	12	797	3997	3750
5	5.48	1.52	0.11	8.50	2.51	0.17	520 (400)	150 (90)	95 (38)	20	12	797	3997	3760
計又は平均	5.45	1.56	0.13	8.50	2.42	0.18	2560 (1970)	640 (384)	285 (114)	98	60	3643	19,643	18,330

No	出鋼歩留 %	鋼塊分析成分 %			鋼塊中に含まれる有用成分 B kg			有用成分回収量 B-A kg			有用成分回収率 %		
		W	Cr	V	W	Cr	V	W	Cr	V	W	Cr	V
1	92.2	17.70	3.55	0.22	625	125	7.75	240	65	7.75	83.5	91.0	44.0
2	93.5	18.04	3.79	0.20	650	137	7.20	265	65	7.20	92.0	91.0	40.9
3	93.0	17.95	3.55	1.05	662	132	38.8	262	60	0.80	91.0	84.0	4.5
4	93.8	17.85	4.07	1.15	670	153	43.1	270	63	5.10	93.7	88.2	29.0
5	94.0	18.05	4.01	1.08	678	151	40.6	278	61	2.60	96.5	85.3	14.0
計又は平均	93.3	17.91	3.79	0.74	3285	698	137.47	1315	314	23.45	91.3	87.9	26.6

\* ( ) 内は純金属分を示す。Fe-W : 75% Fe-Cr : 60% Fe-V : 40% とした。

全操業時間 5hr 30min, 精錬温度 1670°C 還元期時間 2hr 10min, 出鋼温度 1600°C  
 所要電力は當 950K.W.H. 結込温度 1490°C  
 温度は光高温計にて測定し, emissivity を 0.55 とした。

III. 實驗結果

第5表及び第6表に示した。

(1) 酸化期鋼滓よりの回収

高速度鋼屑を主原料に加え、酸化精錬を鉍石にて行つて除滓した鋼滓を破砕し、コークス粉 40kg, Fe-Si 粉 15kg を混じて還元期に加え有用成分を還元回収するのである。装入原料及び操業実績は夫々第1表、第2表に示す通りである。

(2) ハンマースケール及び研磨粉よりの回収

高速度鋼屑主原料に加え、ハンマースケールにて酸化精錬を行つて除滓した鋼滓と、乾燥脱脂せる研磨粉を(1)と同様方法にて還元期に加え有用成分を回収する。装入原料及び実績は夫々第3表第4表に示す通りである。

(3) 研磨粉を利用して特殊工具鋼七種の熔製

Wを含まない主原料を装入して酸化精錬した後、還元期に乾燥脱脂せる研磨粉を加え、有用成分を回収して特殊工具鋼七種を熔製した。装入原料及び操業実績は夫々

第3表 装入原料

装入原料 kg	%	原料化學成分 %			原料中に含まれる有用成分 kg			
		W	Cr	V	W	Cr	V	
高速度鋼屑	1200	40	18	4	1.1	216	48	13.2
低 磷 鉄	500	17						
砂鐵還元純鐵	600	20						
軸受鋼屑	700	23		1.5			10.5	
小ハンマースケール	3,000	100				216	58.5	13.2
研 磨 粉	150		12.5	1.4	0.6	18.7	2.1	0.9
計	3,500		14.4	3.1	0.8	50.4	10.8	2.8
						285.1	71.4	16.9

此の熔解に於ける鋼滓の分析成分は第7表に示す通りであつて、出鋼直前にはVを除き、W, Cr は化学分析にて検知出来ない程度に微量となつて、完全に熔湯中に移行している事が判る。

第4表 操業実績

No	酸化末期熔湯成分 %			酸化期鋼滓及び研磨粉投入後熔湯成分 %			差 物 A kg						装入原料 + 差物 kg	出鋼量 kg
	W	Cr	V	W	Cr	V	Fe-W	Fe-Cr	FeV	Fe-Mn	Fe-Si	計		
6	4.88	1.22	0.16	7.33	1.60	0.20	500 (385)	200 (120)	—	20	12	732	4232	3920
7	4.49	1.18	0.14	7.25	1.70	0.17	500 (385)	200 (120)	—	22	12	734	4234	4010
8	4.51	1.15	0.16	7.34	1.78	0.18	650 (500)	200 (120)	—	20	12	882	4382	4200
9	4.35	1.02	0.15	7.08	1.79	0.22	650 (500)	200 (120)	120 (48)	20	12	1002	4502	4380
10	5.02	1.26	0.15	7.35	1.82	0.25	700 (540)	200 (120)	120 (48)	22	13	1055	4555	4400
計又は平均	4.65	1.17	0.15	7.17	1.74	0.20	3000 (2310)	1000 (600)	240 (96)	104	61	4405	21,905	20,910

No	出鋼歩留 %	鋼塊分析成分 %			鋼塊中に含まれる有用成分 B kg			有用成分回収量 B-A kg			有用成分回収率 %		
		W	Cr	V	W	Cr	V	W	Cr	V	W	Cr	V
6	92.8	15.4	4.35	0.20	604	170	7.84	219	50	7.84	76.9	70.2	45.4
7	95.0	15.8	4.40	0.20	635	176	8.02	250	56	8.02	87.8	78.5	47.5
8	96.0	17.6	4.21	0.18	740	177	7.56	240	57	7.56	84.3	79.8	44.6
9	97.3	17.0	3.85	1.12	745	169	49.0	245	49	1.0	86.0	68.5	5.9
10	96.7	18.1	4.00	1.08	795	178	52.0	255	58	4.0	89.5	81.2	23.6
計又は平均	95.5	16.8	4.16	0.56	3519	870	124.42	1209	270	28.42	84.8	75.7	33.6

全操業時間 6h 0min      精錬温度 1650°C  
 還元期時間 2h 40min      出鋼温度 1580°C  
 所要電力 t 當 1010K.W.H.      鑄込温度 1480°C

第5表 装 入 原 料

装入原料 kg	%	原料化學成分 %			原料中に含ま れる有用成分 kg		
		W	Cr	V	W	Cr	V
軟鋼屑	1500	55.6					
低磷銑	600	22.2					
軸受鋼屑	600	22.2	1.5		9		
小計	2700	100			9		
研磨粉	600						
計	3300		14.4	3.1	0.8	82	17.74
						82	26.74

れるが、発生量の少い場合には回収率の良い(1)(2)(3)の方法で行った方が作業も容易で有利であろうと思ふ。

IV. 製品の品質に就て

W其他の有用成分を回収して熔製した高速度鋼及び特殊工具七種の品質に就ては、比較調査する事が困難で結論的に言うと判然たる区別は出て来ない。併し数多くの製品の行程検査及び最終検査の結果から見て、鍛造性、

第6表 操 業 實 績

No	酸化末期 熔湯 Cr %	差 物 kg			装入原料 + 差 物 kg	出鋼量 kg	出鋼 歩留 %	鋼塊分析成分 %			有用成分回収量 kg			有用成分回収率 %		
		Fe-Mn	Fe-Si	計				W	Cr	V	W	Cr	V	W	Cr	V
11	0.15	18	12	30	3330	3100	94.0	2.38	0.62	0.10	74.0	18.2	3.1	90.2	72.0	68.0
12	0.18	18	12	30	3330	3200	97.0	2.45	0.68	0.05	78.5	21.8	1.6	96.7	81.7	35.1
13	0.13	20	12	32	3332	3180	96.4	2.50	0.65	0.10	79.5	20.7	3.2	97.0	77.5	70.2
14	0.13	17	12	29	3329	3150	95.5	2.28	0.58	0.07	72.0	18.3	2.2	88.7	68.5	48.1
15	0.11	17	12	29	3329	3170	96.0	2.25	0.55	0.07	71.8	17.4	2.2	87.3	65.1	48.1
計又は 平均	0.14	90	60	150	16.656	15,800	95.0	2.37	0.62	0.07	375.3	96.4	12.2	91.5	72.3	54.0

第7表 鋼 滓 成 分

時 期	SiO <sub>2</sub>	CaO	WO <sub>3</sub>	CrO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
研磨粉投入前	17.20	68.88	0	0.22	0
後	20.64	45.44	3.82	2.94	0.38
出鋼30min前	16.20	50.48	tr	0.25	0.09
出鋼直前	16.00	67.50	tr	tr	0.06

全操業時間 5h 20min 精鍊温度 1670°C  
還元期時間 2h 0min 出鋼温度 1595°C  
所要電力 t 當 880K.W, H. 鋸込温度 1490°C

第8表 装 入 原 料

装入原料 kg	%	原料化學成分 %			原料中に含ま れる有用成分 kg		
		W	Cr	V	W	Cr	V
ハンマー スケール 2000	87.0	12.5	1.4	0.6	250	28	12
研 磨 粉 300 計 2300	13.0	14.4	3.1	0.8	43.2	9.3	2.4
					293.2	37.3	14.4

(4) ハンマースケール研磨粉の直接還元

A. J 及び W. J Matheus<sup>1)</sup>が行つた方法に大凡準拠して作業を行い、回収効果を確認した。装入原料は、ハンマースケール 2000kg、研磨粉 300kg にコークス粉 460kg、Fe-Si 粉 60kg を加えて良く混合して装入した。尚、炉底には薄板屑を敷いて熔落の際の熔着を防いだ。一部熔落と同時に酸化鋼滓が盛上り溢出する傾向があるので、コークス粉、Fe-Si 粉を加えて之を抑え、熔落後はカーバイト、石灰、コークス粉を加えて白色鋼滓を作り除滓、再び造滓後出鋼する。装入原料及び操業実績は、第8表、第9表に、鋼滓成分は第10表に示す通りである。

此の直接還元法は、ハンマースケール及び研磨粉等の屑が多量に発生する工場に於ては適用価値があると思わ

る。圧延性、顕微鏡組織及び焼入試験等では何等従来のものに比して遜色が無いばかりか、鍛造、圧延等の作業の改善に依つて品質が向上している点が数多く見受けられる。唯一つの欠点と思われる事は、脱P操作が充分に行われない事で酸化末期には、Pは 0.002~0.006%迄低下し得るが、鋼滓より有用成分の還元回収と同時にPも亦復讐して、0.010~0.015% 迄に達し、更に Fe-W、Fe-Cr 及び Fe-Mn の差物と共に 0.020~0.025% と JIS 規格附近迄上昇する。差物から入るPを現状に於ては防止出来ないとすると、Pを更に低下させる為にはWの回収率を犠牲にするか又は、鋼滓の脱P処理を別に行わなければならない。之に関しては現在尙引続き研究中である。

第9表 操業実績

	製品化学成分									出鋼量 kg	出鋼歩留 %	回収量 kg			回収率 %		
	C	Si	Mn	Cr	P	S	W	V	Cu			W	Cr	V	W	Cr	V
16	1.12	1.0	0.12	1.46	0.025	0.028	12.29	0.25	0.18	1415	61.5	174	20.6	3.54	59.2	55.4	24.6
17	1.33	1.25	0.13	1.55	0.026	0.035	13.12	0.25	0.20	1520	66.0	200	23.5	3.80	68.2	63.1	26.4
18	0.56	0.22	0.38	1.25	0.016	0.013	9.05	0.15	0.20	1190	51.8	108	14.9	1.78	36.8	34.9	12.4
19	1.10	1.55	0.22	1.52	0.020	0.020	13.06	0.28	0.22	1420	61.8	185	21.6	3.97	63.2	58.0	27.6
20	0.62	0.41	0.25	1.11	0.022	0.015	10.02	0.18	0.22	1250	54.4	125	13.9	2.25	42.8	37.2	15.6
計又は平均	0.95	0.89	0.22	1.38	0.022	0.022	11.50	0.22	0.20	6795	59.3	792	94.5	15.31	54.1	50.7	21.2

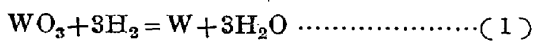
第10表 鋼滓成分

時期	SiO <sub>2</sub>	CaO	WO <sub>3</sub>	CrO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
熔落	16.48	12.47	16.70	5.53	0.91
還元期	21.56	66.36	1.24	0.39	0.30
出鋼前	25.80	68.88	0	0.03	0.17

全操業時間 6h 30min 精錬温度 1665°C  
 熔落迄の時間 3h 50min 出鋼温度 1610°C  
 所要電力 t 当 3050K.W.H. 鑄込温度 1520°C

V. 實驗結果に對する考察

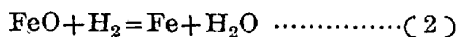
舟木, 浅田<sup>2)</sup>両氏は WO<sub>3</sub> の H<sub>2</sub> に依る還元平衡に関して研究を行い, WO<sub>3</sub> は7段階を経てWに還元されるものと推論しているが, 両氏の平衡関係をまとめて,



この平衡恒数を K<sub>W-H</sub> とすれば

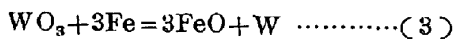
$$\log K_{W-H} = 5175.6/T + 4.985$$

となる. 又 J. Chipman<sup>3)</sup> は熔融 FeO を H<sub>2</sub> にて還元し, 其の平衡恒数を K<sub>Fe-H</sub> とすれば次の如き関係をj得ている.



$$\log K_{Fe-H} = 10200/T - 5.50$$

(1) (2) 式より



この平衡恒数を K<sub>W-Fe</sub> とすれば

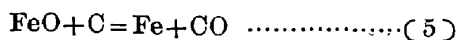
$$\log K_{W-Fe} = -35775.6/T + 21.485$$

(3) 式に於て WO<sub>3</sub> の溶解度を0とし, Fe=1 と仮定すれば

$$[FeO]^3[W] = K_{W-Fe} \dots\dots\dots(4)$$

(4) 式より各温度に於ける [FeO]<sup>3</sup>[W] の値を求めると第11表の如くなる.

的場博士<sup>4)</sup>は FeO の C に依る還元を研究し, 其の平衡恒数を K<sub>Fe-C</sub> とすれば次の如き結果を得た.

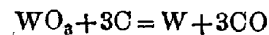


$$\log K_{Fe-C} = -1311/T + 2.87$$

第11表 各温度に於ける [FeO]<sup>3</sup>[W]

温度 °C	800	900	1000	
[FeO] <sup>3</sup> [W]	1.365 × 10 <sup>-12</sup>	9.441 × 10 <sup>-10</sup>	2.483 × 10 <sup>-7</sup>	
1100	1200	1300	1400	
	2.661 × 10 <sup>-5</sup>	1.531 × 10 <sup>-3</sup>	5.433 × 10 <sup>-2</sup>	1.245

(3) (5) 式より



この平衡恒数を K<sub>W-C</sub> とすると

$$\log K_{W-C} = -39710/T + 30.10$$

$$-4F^\circ = 137.7T - 181700$$

(6) 式に於て WO<sub>3</sub> の溶解度を0とし P<sub>CO</sub> を一定と仮定すれば

$$[W]/[C]^3 = K_{W-C} \dots\dots\dots(7)$$

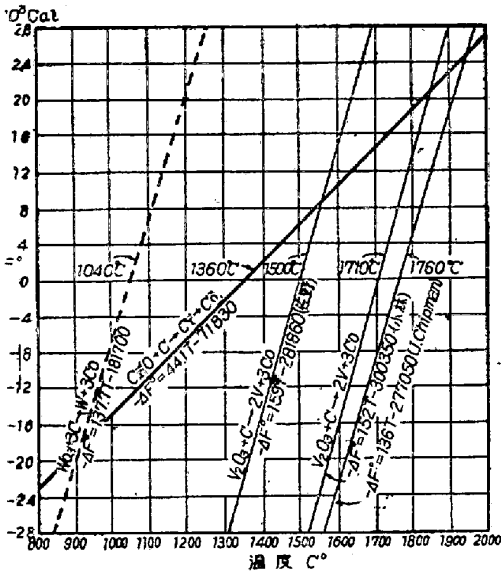
(7) 式より各温度に於ける [W]/[C]<sup>3</sup> の値を求めると第12表の如くなる.

第12表

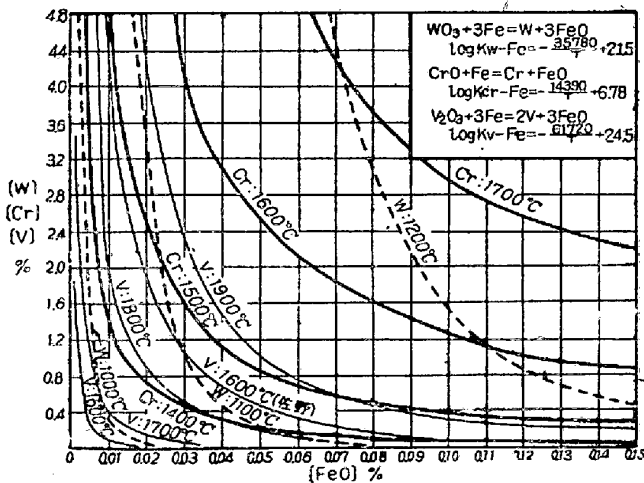
温度 °C	800	900	1000	1100	1200
[W]/[C] <sup>3</sup>	1.230 × 10 <sup>-7</sup>	1.778 × 10 <sup>-4</sup>	7.943 × 10 <sup>-2</sup>	15.14	138.0

(3) 式及び (6) 式の関係は第1図及び第2図に表わしたが, WO<sub>3</sub> の C に依る還元は 1040°C の如き低温で開始せられる. 實際の操業温度は 1500~1650°C であるので, この温度に於ける還元期に於ては, WO<sub>3</sub> は強力に還元せられて回収歩留が常に Cr, V に比して高い理由も判明する. 又 [W]/[C]<sup>3</sup> が温度一定の場合には一定であるとゆう事は C を低くすると W の回収歩留が著しく低下するとゆう事を示し, 實驗 (4) に於て明であり又温度が高い程回収歩留が良い事は (7) の関係から求められる.

Cr を含む鋼を熔製する場合に, 其の酸化物の大部分



第1圖 WO<sub>3</sub>, CrO 及び V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の C に依る還元過程に於ける -ΔF° の變化



第2圖 [W][Cr] 及び [V] の [FeO] との平衡關係

は CrO として存在し、酸化が高度に進んだ場合其の一部が Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> になるとゆふことは統計調査<sup>5)</sup> に依つて確認せられたところであるので、同一の考を有している Karl Bungardt<sup>6)</sup> の操業の実験結果を採用し、



の平衡恒数を K<sub>Cr-C</sub> とすれば

$$\log K_{\text{Cr-C}} = -15700/T + 9.65$$

$$-\Delta F^\circ = 44.1T - 71830$$

(8) 式に於て CrO の溶解度を 0 とし、P<sub>CO</sub> を一定と仮定すれば

$$[\text{Cr}]/[\text{C}] = K_{\text{Cr-C}} \dots\dots\dots(9)$$

(9) 式より各温度に於ける [Cr]/[C] の値を求めると第 13 表の如くなる。

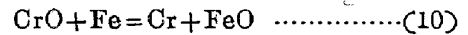
即ち、温度が一定であれば [Cr]/[C] 一定であるとゆふ事は既に D. C. Hilty<sup>7)</sup> も認めている所であり、

第 13 表 各温度に於ける [Cr]/[C]

温度 °C	1400	1500	1600	1700	1800
[Cr]/[C]	1.845	6.237	18.43	49.43	119.4

温度上昇と共に大となる。操業に於ける C が 0.5~1.0%、1600~1650°C の温度範囲に於ては Cr の回収は充分可能である。

(8) (9) 式より



この平衡恒数を K<sub>Cr-Fe</sub> とすれば

$$\log K_{\text{Cr-Fe}} = -14389/T + 6.78$$

CrO の溶解度を 0 とし、Fe=1 と仮定すれば

$$[\text{Cr}][\text{FeO}] = K_{\text{Cr-Fe}} \dots\dots\dots(11)$$

(10) 式より各温度に於ける [Cr][FeO] の値を求めると第 14 表の如くなる。

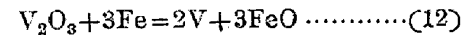
第 14 表 各温度に於ける [Cr][FeO]

温度 °C	1400	1500	1600	1700	1800
[Cr][FeO]	1.514 × 10 <sup>-2</sup>	4.677 × 10 <sup>-2</sup>	1.250 × 10 <sup>-1</sup>	3.076 × 10 <sup>-1</sup>	6.918 × 10 <sup>-1</sup>

(8) 式及び (10) 式の關係は夫々第 1 図、第 2 図に示した。

例えば 1600°C に於て [FeO] が 0.03% 以下になつた時 [Cr] は 4.16% 以上となる。

V の FeO に依る酸化反応については J. Chipman<sup>8)</sup> が



を提出し、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の溶解度を 0 とし、Fe=1 とすれば平衡恒数 K<sub>Fe-V</sub> は

$$K_{\text{Fe-V}} = [\text{V}^2][\text{FeO}]^3$$

$$\log [\text{V}^2][\text{FeO}]^3 = -56625/T + 21.12 \dots(13)$$

同様に佐野博士<sup>9)</sup> は

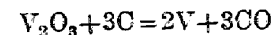
$$\log [\text{V}^2][\text{FeO}]^3 = -57676/T + 26.18 \dots(14)$$

を提出しているが、著者が小林氏<sup>10)</sup>の V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 及び VO の H<sub>2</sub> 還元式から算出すると

$$\log [\text{V}^2][\text{FeO}]^3 = -61718/T + 24.53 \dots\dots(15)$$

となる。

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の C に依る還元式



の平衡恒数を K<sub>V-C</sub> とし、夫々 (13), (14) 及び (15) 式から求めると

(13) 式より  $\log K_{V-C} = -60558/T + 29.73 \dots (16)$

$-\Delta F^\circ = 136T - 277050$

(14) 式より  $\log K_{V-C} = -61609/T + 34.79 \dots (17)$

$-\Delta F^\circ = 159T - 281860$

(15) 式より  $\log K_{V-C} = -65651/T + 33.14 \dots (18)$

$-\Delta F^\circ = 152T - 300350$

之等の諸式より計算すると、第 15 表、第 16 表に示す通りで、第 1 図及び第 2 図は之を図に表わしたものである。

定は充分には行つていないが、顕微鏡的及び焼入試験の結果では其の性質が低下している事は何等認められない。

iv) W, Cr 及び V の酸化物の C に依る還元平衡恒数を舟木、浅田両氏の H<sub>2</sub> 還元の平衡式より算出し、Cr, V は Karl Bungardt, J. Chipman, 佐野及び小林氏の脱酸平衡式より算出した。之に依れば W, Cr 普通の操業温度で還元回収可能であるが、V は少くとも 1700 °C 以上の温度で操業を行わなければ還元回収率は W,

第 15 表 各温度に於ける  $[V]^2[FeO]^3$

温度 °C	研究者	1500	1600	1700	1800	1900
$[V]^2[FeO]^3$	J. Chipman	$1.549 \times 10^{-11}$	$1.288 \times 10^{-9}$	$2.630 \times 10^{-8}$	$6.310 \times 10^{-7}$	$1.148 \times 10^{-5}$
	佐野	$4.467 \times 10^{-7}$	$2.455 \times 10^{-5}$	$8.913 \times 10^{-4}$	$2.291 \times 10^{-2}$	$4.365 \times 10^{-1}$
	小林	$5.448 \times 10^{-11}$	$3.802 \times 10^{-9}$	$1.820 \times 10^{-7}$	$5.623 \times 10^{-6}$	$1.349 \times 10^{-4}$

第 16 表 各温度に於ける  $[V]^2/[C]^3$

温度 °C	研究者	1500	1600	1700	1800	1900
$[V]^2/[C]^3$	J. Chipman	$3.715 \times 10^{-5}$	$2.455 \times 10^{-3}$	$1.096 \times 10^{-1}$	3.311	72.44
	佐野	1.096	77.62	3631	$1148 \times 10^2$	$2754 \times 10^3$
	小林	$1.288 \times 10^{-4}$	$1.230 \times 10^{-2}$	$7.413 \times 10^{-1}$	29.51	851.1

例えば、J. Chipman の平衡式を用い、1000°C, FeO = 0.01% の場合、V] は 0.036% となつて回収は殆ど不可能に近い事になる。同様に佐野博士の平衡式では、4.96% となつて回収は極めて容易となり、小林氏の平衡式では 0.062% となつて J. Chipman と殆ど等しい。實際操業の場合 1600~1650°C で Fe-V の差物をして、FeO = 0.01% でも酸化消耗が起り、反面回収歩留が FeV の差物をしなくても 20~50% である事を考えると、J. Chipman 及び小林氏と佐野博士の中間に於ける反応式に於て回収が行われているように推察せられる。

### VI. 結 論

i) W 資源の欠乏せる今日、エール式電気炉を使用して酸化銅滓、ハンマースケール及び研磨粉より W 其他の有用成分の回収を試み、W は 90%, Cr は 80%, V は 20% 以上の回収に成功し、操業的にも可能であることを示した。

ii) 此の操業に於ては、脱 S 反応は充分に行われるが有用成分の還元と同時に複 P の傾向がある。脱 P 操業を行う為には回収率を犠牲にするか、銅滓の脱 P 処理を別に行わなければならない。

iii) 有用成分の回収を行つた製品の品質の優劣の判

Cr に比し著しく劣る。

終りに本実験の指示を賜つた常務取締役橋浦彦三氏に厚く感謝の意を捧げると共に、発表を許可され且つ御指導を賜つた桑野所長並に松長部長に厚く御礼申上げる。

(昭和 28 年 4 月寄稿)

### 文 献

- 1) A. G & W. J Matheus: Iron Age, 168, (1951) 125 Stahl u Eisen, 72, (1952) 954
- 2) 舟木、浅田: 電気化学, 18, (1950) 250
- 3) J. Chipman: A.I.M.E.T.P 784, (1937)
- 4) 的場: 鐵と鋼, 20, (1935) 837, 21, (1936) 875
- 5) 不二越鋼材(東富山): 特殊鋼委員會報告 6, (1952)
- 6) Kare Bungardt: Stahl u Eisen 72, (1952) 245
- 7) D. C Hilty: A.I.M.E. 6, (1948) 140 Sommer u Pollack, Elektrostahlerzeugung 204
- 8) J. Chipman: Trans. Amer. Soc. Metals 22, (1934) 385
- 9) 佐野: 電気製鋼, 16, (1940) 581
- 10) 小林: 東北理報, 22, (1933) 1240