

Table 3. Effect of SiO<sub>2</sub> amount in oxygen process. O<sub>2</sub> gas used 7.2 l, temp. 1400±50°C.

| Sample No. | SiO <sub>2</sub> added (g) | Ni+Co % in metal | Recovery of Ni+Co (%) | Decreasing degree of iron(%) | T.Fe % in slag | Ni+Co % in slag |
|------------|----------------------------|------------------|-----------------------|------------------------------|----------------|-----------------|
| 23         | 9.5                        | 23.61            | 92.30                 | 26.32                        | 10.39          | 0.032           |
| 24         | 13.0                       | 21.33            | 90.10                 | 17.05                        | 6.25           | 0.25            |
| 25         | 23.5                       | 27.24            | 99.88                 | 33.61                        | 7.04           | 0.31            |
| 26         | 27.0                       | 44.18            | 98.20                 | 69.11                        | 15.08          | 0.10            |
| 27         | 32.0                       | 36.48            | 85.12                 | 63.05                        | 17.65          | 0.13            |
| 28         | 35.0                       | 33.62            | 84.05                 | 58.61                        | 4.91           | 0.11            |
| 29         | 37.5                       | 31.10            | 72.56                 | 59.88                        | 5.03           | 0.17            |

Table 4. Effect of SiO<sub>2</sub> amount in oxygen process. O<sub>2</sub> gas used, 10.8 l, temp. 1400±50°C.

| Sample No. | SiO <sub>2</sub> added (g) | Ni+Co % in metal | Recovery of Ni+Co (%) | Decreasing degree of iron(%) | T.Fe % in slag | Ni+Co % in slag |
|------------|----------------------------|------------------|-----------------------|------------------------------|----------------|-----------------|
| 30         | 21.5                       | 24.72            | 91.74                 | 30.55                        | 4.80           | 0.29            |
| 31         | 24.0                       | 28.12            | 96.86                 | 38.88                        | 7.80           | 0.15            |
| 32         | 34.0                       | 32.41            | 97.16                 | 49.44                        | 6.03           | 0.19            |
| 33         | 46.5                       | 36.70            | 96.23                 | 58.33                        | 5.67           | 0.10            |
| 35         | 55.0                       | 51.33            | 78.74                 | 81.56                        | 4.91           | 0.15            |

Table 5. Effect of large amounts of SiO<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub> in oxygen process. O<sub>2</sub> gas used 18.0 l, temp. 1400±50°C.

| Sample No. | SiO <sub>2</sub> added (g) | Ni+Co % in metal | Recovery of Ni+Co (%) | Decreasing degree of iron(%) | T.Fe % in slag | Ni+Co % in slag |
|------------|----------------------------|------------------|-----------------------|------------------------------|----------------|-----------------|
| 36         | 64.5                       | 56.39            | 98.99                 | 80.89                        | 16.98          | 0.43            |

て、添加物として SiO<sub>2</sub> を用いたときには、酸素ガス使用量の影響が大きく表われていることが認められる。

さらに酸素ガスの量を増して、18 l とし、添加物として加える SiO<sub>2</sub> の量を 64.5 g にすると、Table 5 に示すような結果がえられた。

Table 5 によると、metal 中の Ni+Co 濃度は 56 % 以上になっており歩留りも 99% 位であつて、かなり優秀な結果である。

### III. 結 言

以上の実験をおこなつて、次の結言を得た。

(1) スラッグを造らないと、使用する酸素ガスの量を、1.8 l から 12.4 l まで変化させても、metal 中の Ni+Co の濃度は大きくならない。

(2) 吹込む酸素ガスは 1.8 l 位では充分でなく、この程度の酸素量では添加する SiO<sub>2</sub> の量をかなり増加させても、metal 中の Ni+Co 濃度がそれ程大きくならない。

(3) 吹込む酸素ガスが 7.2 l 以上になると、添加物の影響がよくあらわれて、metal 中の Ni+Co 濃度が大きくなる。

### 文 献

- 1) 藤田, 有山, 野呂: 鉄と鋼, 29 (1943) 12,

p. 888~892

- 2) 沢村 宏: 理論鉄冶金学 (丸善) p. 179

p. 245~259

- 3) O. Kubaschewski, E. L. L. Evans., *Metallurgical Thermochemistry* Pergamon Press L.t.d. p. 333~334

- 4) D. W. Hopkins, *Physical Chemistry and Metal Extraction*. J. Garnet Miller Ltd. p. 103~136

## (16) 熔鉄中の硫黄の活量におよぼす タングステンの影響

The Influence of Tungsten on the  
Activity of Sulphur in Molten Iron

Z. Morita, et alius.

大阪大学工学部冶金学教室

工博 足立 彰・工修○森田善一郎

### I. 緒 言

Fe-S 系熔鉄中の硫黄の活動については、前報<sup>1)</sup>においてすでに報告したところであるが、実際の製錬におけ

るような多元系熔鉄においては、硫黄の活量も当然他の共存元素の影響を受ける。それらの中 C, Si, P, Mn, Al, Cu, Ni 等の影響についてはすでに諸外国の研究者<sup>2)~6)</sup>によつて明らかにされているが、他の不純物元素や、特殊鋼製鉄において重要である Cr, W, V, Mo, Co, Ti 等の影響についてはいまだ明らかにされていない。

そこで、それら影響不明の元素の中、まず W の影響を明らかにするため、H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 混合ガスと Fe-S-W 系熔鉄との平衡関係を測定することによりその影響を求めた。

### II. 実験方法

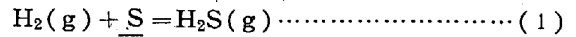
実験方法は前報<sup>1)</sup>においてのべたのとほとんど同様である。試料としては市販の電解鉄、フェロタングステンおよび研究室にて調製した金属タングステン、硫化鉄を用い、毎回実験の都度目的の硫黄およびタングステン濃度になるようにそれらを配合した。試料熔解坩堝、混合ガス吹込管、混合ガス調整法、実験装置、実験操作等はすべて前報におけると同様である。なお試料中のタングステン分析は重量法と光電比色法とを併用した。

### III. 実験結果

以上の方法で 1600°C および 1650°C において 0~20 % W の濃度範囲で実験をおこなつた。Table 1 は実験結果を示す。

### IV. 考 察

Fe-S-W 系熔鉄の水素による脱硫平衡関係は次式で示される。



$$K_s = P_{H_2S}/P_{H_2} \cdot a_s = P_{H_2S}/P_{H_2} \cdot f_s [\% S]$$

$$= P_{H_2S}/P_{H_2} \cdot f_s' f_s^{(W)} [\% S] \dots\dots\dots (2)$$

ただし、

S: Fe-S-W 系熔鉄中に溶解せる硫黄

f<sub>s</sub>: Fe-S-W 系熔鉄中の硫黄の活量係数

f<sub>s</sub>': Fe-S 系熔鉄中の硫黄の活量係数

f<sub>s</sub><sup>(W)</sup>: 熔鉄中の硫黄に対するタングステンの相互作用係数

また  $K'_s = P_{H_2S}/P_{H_2} [\% S] \dots\dots\dots (3)$

とすれば  $K_s = K'_s/f_s = K'_s/f_s' f_s^{(W)} \dots\dots\dots (4)$

本実験結果より K'<sub>s</sub> を求め、その対数を硫黄濃度に対して示せば Fig. 1 のごとくなる。

図中実線は前報<sup>1)</sup>において示した Fe-S 系における関係をあらわす。また実験点に附記せる数字はタングステン濃度を示す。すなわち Fe-S-W 系における K'<sub>s</sub> の値は Fe-S 系における値よりも増大していることが認められるが、これは熔鉄中のタングステンのために硫黄の活量が増大したためであると考えられる。

硫黄に対するタングステンの相互作用の大きさは f<sub>s</sub><sup>(W)</sup> で示され、それは (4) 式より次のごとく導かれる。

$$\log f_s^{(W)} = \log K'_s - \log K_s - \log f'_s \dots\dots (5)$$

Table 1. Experimental results.

| Heat No. | Temp. (°C) | Time (h) | Final S % | Final W % | P <sub>H<sub>2</sub>S</sub> /P <sub>H<sub>2</sub></sub> × 10 <sup>3</sup> |           | K' <sub>s</sub> × 10 <sup>3</sup> | log K' <sub>s</sub> | log f <sub>s</sub> | log f <sub>s</sub> <sup>(W)</sup> |        |        |
|----------|------------|----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------------------------------|---------------------|--------------------|-----------------------------------|--------|--------|
|          |            |          |           |           | Observed  | Corrected |                                   |                     |                    |                                   |        |        |
| CW-1     | 1600       | 5        | 1.06      | 10.4      | 2.98  | 2.92      | 2.76                              | -2.559              | +0.013             | +0.043                            |        |        |
| CW-2     |            | "        | "         | 2.80      | 9.4   | 6.45      | 6.26                              | 2.24                | -2.650             | -0.078                            | +0.003 |        |
| CW-3     |            | "        | "         | 1.90      | 5.0   | 5.11      | 4.97                              | 2.62                | -2.582             | -0.010                            | +0.045 |        |
| CW-4     |            | "        | "         | 0.70      | 6.8   | 2.19      | 2.15                              | 3.07                | -2.513             | +0.059                            | +0.079 |        |
| CW-5     |            | "        | "         | 3.40      | 13.8  | 9.34      | 9.00                              | 2.65                | -2.577             | -0.005                            | +0.090 |        |
| CW-9     |            | "        | "         | 3.58      | 7.8   | 8.72      | 8.41                              | 2.35                | -2.629             | -0.057                            | +0.047 |        |
| CW-10    |            | "        | "         | 2.33      | 12.5  | 6.59      | 6.39                              | 2.74                | -2.562             | +0.010                            | +0.078 |        |
| CW-11    |            | "        | "         | 2.64      | 2.5   | 6.27      | 6.09                              | 2.31                | -2.636             | -0.064                            | +0.013 |        |
| CW-13    |            | "        | "         | 2.57      | 1.9   | 5.78      | 5.62                              | 2.19                | -2.660             | -0.088                            | -0.013 |        |
| CW-14    |            | "        | "         | 0.93      | 6.4   | 2.52      | 2.47                              | 2.66                | -2.575             | -0.003                            | +0.024 |        |
| CW-15    |            | "        | "         | 2.08      | 4.3   | 5.04      | 4.91                              | 2.36                | -2.627             | -0.055                            | +0.005 |        |
| CW-17    |            | "        | "         | 0.60      | 19.3  | 1.91      | 1.88                              | 3.14                | -2.503             | +0.069                            | +0.086 |        |
| CW-18    |            | "        | "         | 0.71      | 11.7  | 2.12      | 2.08                              | 2.93                | -2.533             | +0.039                            | +0.060 |        |
| CW-19    |            | "        | "         | 0.97      | 16.1  | 2.93      | 2.87                              | 2.96                | -2.529             | +0.043                            | +0.071 |        |
| DW-1     |            | 1650     | 4.5       | 2.98      | 2.0   | 7.75      | 7.38                              | 2.48                | -2.606             | -0.076                            | +0.019 |        |
| DW-2     |            |          | "         | 5         | 2.12  | 10.6      | 6.09                              | 5.83                | 2.75               | -2.561                            | -0.031 | +0.037 |
| DW-4     |            |          | "         | 4.5       | 1.12  | 1.4       | 3.14                              | 3.03                | 2.70               | -2.569                            | -0.039 | -0.003 |
| DW-5     |            |          | "         | 4         | 0.94  | 0.42      | 2.92                              | 2.82                | 3.00               | -2.523                            | +0.007 | +0.037 |
| DW-6     |            |          | "         | 5         | 2.15  | 9.1       | 5.82                              | 5.58                | 2.60               | -2.585                            | -0.055 | +0.014 |
| DW-7     | "          |          | "         | 0.98      | 3.4   | 2.87      | 2.78                              | 2.84                | -2.547             | -0.017                            | +0.014 |        |
| DW-8     | "          |          | "         | 0.60      | 8.2   | 2.15      | 2.08                              | 3.45                | -2.462             | +0.058                            | +0.077 |        |
| DW-9     | "          |          | "         | 1.00      | 5.2   | 2.87      | 2.78                              | 2.78                | -2.556             | -0.026                            | +0.006 |        |
| DW-10    | "          |          | "         | 4.49      | 11.9  | 12.60     | 11.80                             | 2.63                | -2.580             | -0.050                            | +0.094 |        |
| DW-13    | "          |          | "         | 1.61      | 6.1   | 4.75      | 4.57                              | 2.84                | -2.547             | -0.017                            | +0.035 |        |
| DW-14    | "          |          | "         | 1.15      | 10.0  | 3.63      | 3.50                              | 3.04                | -2.517             | +0.013                            | +0.050 |        |
| DW-15    | "          |          | 6         | 1.34      | 7.1   | 4.12      | 3.97                              | 2.96                | -2.529             | +0.001                            | +0.044 |        |
| DW-16    | "          |          | 5         | 0.82      | 4.2   | 2.20      | 2.13                              | 2.60                | -2.585             | -0.055                            | -0.029 |        |
| DW-17    | "          |          | "         | 0.63      | 15.2  | 2.18      | 2.12                              | 3.37                | -2.472             | +0.058                            | +0.078 |        |
| DW-19    | "          |          | "         | 0.52      | 14.2  | 1.85      | 1.79                              | 3.45                | -2.462             | +0.068                            | +0.086 |        |
| DW-20    | "          |          | "         | 0.55      | 17.4  | 2.02      | 1.96                              | 3.56                | -2.449             | +0.081                            | +0.099 |        |

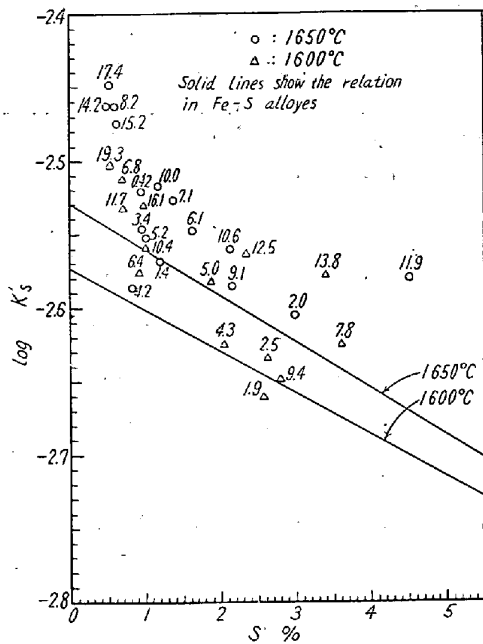


Fig. 1. Relation between  $\log K's$  and sulphur concentration in Fe-S-W alloys.

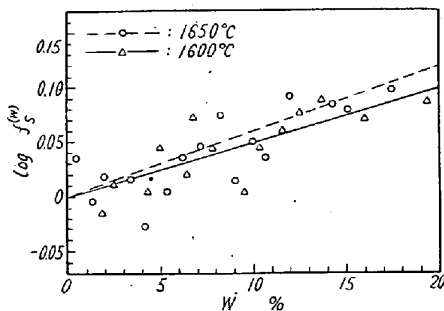


Fig. 2.  $\log f_S^{(W)}$  related to tungsten concentration in Fe-S-W alloys.

したがって Fig. 1 に示した  $K's$  の実験値ならびに前報における  $K's$  と  $f's$  の値を用いれば  $f_S^{(W)}$  は計算で求められる。かくして求めた  $\log f_S^{(W)}$  をタングステン濃度に対して示せば Fig. 2 のごとくなる。

すなわち  $\log f_S^{(W)}$  はほとんどが正の値を示し、多少ばらついてはいるが 0~20%W の濃度範囲では 1600°C, 1650°C いずれの温度においてもタングステン濃度とともに少し増大する傾向が見られる。その傾向は 1650°C における方がわずかに大きいようであるが、 $\log f_S^{(W)}$  の値のばらつきから考えるならば、1600~1650°C においてはその温度による差はほとんどないものと考えてさしつかえないものと思われる。またこの関係はほぼ直線で示すことができる。

すなわち

$$\log f_S^{(W)}(\text{at } 1600^\circ\text{C}) = 0.005[\%W] \dots\dots(6)$$

$$\log f_S^{(W)}(\text{at } 1650^\circ\text{C}) = 0.006[\%W] \dots\dots(6')$$

これより硫黄に対するタングステンの相互作用係数  $e_S^{(W)}$  を求めれば、1600°C, 1650°C においてそれぞれ 0.005 および 0.006 となり、これは  $e_S^{(C)} = 0.10^{(3)}$ ,  $e_S^{(Si)} = 0.075^{(2)}$  に比してきわめて小さい。したがって硫黄の活量におよぼすタングステンの影響は炭素や珪素程いちじるしいものではなく、約 20%W においても熔鉄中の硫黄の活量はタングステンをふくまない場合の約 1.3 倍になるに過ぎない。

また Wagner の関係式<sup>7)</sup>を用いて  $e_S^{(W)}$  の値より、 $e_W^{(S)}$  の値を求めれば、1600°C, 1650°C においてそれぞれ 0.029, および 0.034 となる。

### V. 結 言

Fe-S-W 系熔鉄と H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 混合ガスを平衡させることにより、1600°C および 1650°C における熔鉄中の硫黄の活量におよぼすタングステンの影響を求めた。その結果、タングステンは硫黄の活量をわずかに増大させるがその影響は炭素や珪素程いちじるしいものではないことが認められた。

### 文 献

- 1) 足立, 森田: 鉄と鋼, 44 (1958) 637
- 2) J. P. Morris and A. J. Williams: Trans. A.S.M., 41 (1949) 1425
- 3) J. P. Morris and R. C. Buehl: Trans. A.I.M.E., 188 (1950) 317
- 4) T. Rosenqvist and E. M. Cox.: Trans. A.I.M.E., 188 (1950) 1389
- 5) C. W. Sherman and J. Chipman: Trans. A.I.M.E., 194 (1952) 597
- 6) J. A. Cordier and J. Chipman: J. of Metals, 7 (1955) 905
- 7) C. Wagner: Thermodynamics of alloys

## (17) 砂鉄製酸化粒鉱および還元粒鉱の開放型電気炉による製錬試験

### Smelting of Iron Sand Agglomerates by Open Type Electric Furnace

Y. Kusajima, et alii.

日曹製鋼富山工場

垣内富士雄・○草島 行雄

山本 隆夫・木村 皓

### I. 結 言

第 55 回講演大会で発表した砂鉄の酸化粒鉱および還元粒鉱を使用して、容量 3600 KVA の開放型電気炉で