

された當所試作課中山、船木兩氏並びに現場の方々に厚く御禮申上げると共に、終始熱心に助力された當研究室山本、米倉、鷲山、岸本の諸君に感謝の意を表するものであります。
(昭和 24. 5 月寄稿)

文 献

- (1) G. Sachs: Z. Metallkde., 19 (1927), s. 352.
- (2) R. Mailänder: Stahl u. Eisen, 51 (1931), s. 662.
- (3) H. Bühler, H. Buchholtz u. E.H. Schulz: Arch. Eisenhüttenwes., 5 (1931-32), s. 413.
- (4) H. Buchholtz u. H. Bühler: Arch. Eisenhüttenwes., 6 (1932-33), s. 247
- (5) H. Bühler u. E. Scheil: Arch. Eisenhüttenwes., 6 (1932-33), s. 283.
- (6) H. Buchholtz u. H. Bühler: Arch. Eisenhüttenwes., 6 (1932-33), s. 335.
- (7) H. Bühler u. E. Scheil: Arch. Eisenhüttenwes., 6 (1933-34), s. 359.
- (8) E.D. Maurer: Stahl u. Eisen, 47 (1927), s. 1323.
- (9) 本多, 廣根: 理研彙報, 14 (昭和 10 年), p. 525.
- (10) 廣根: 理研彙報, 15 (昭和 11 年), p. 243.
- (11) 廣根: 理研彙報, 16 (昭和 12 年), p. 1229.
- (12) 川口: 日本金屬學會誌, 9 (昭和 20 年), p. 20.
- (13) 下田: 日本金屬學會昭和 22 年秋期大會及び昭和 23 年春期大會に發表.
- (14) 岩瀬, 佐野: 日本金屬學會昭和 22 年秋期大會及び昭和 23 年春期大會等に發表.
- (15) 菅野: 「鋼の階段焼入に関する研究」第 2 報その 2, 鐵と鋼, 30 (昭和 19 年) 7, p. 190.
- (16) 菅野: 「鋼の階段焼入に関する研究」第 2 報その 2, 鐵と鋼, 30 (昭和 19 年) 7, p. 194.
- (17) 菅野, 辻: 「鋼の階段焼入に関する研究」第 3 報, 鐵と鋼, 印刷中.
- (18) 菅野: 「鋼の階段焼入に関する研究」第 4 報, 鐵鋼協會昭和 20 年 5 月大阪大會に發表.
- (19) 菅野: 「中空圓筒鋼材の焼入應力に就て」鐵鋼協會昭和 22 年秋期大會に發表.
- (20) 菅野: 「鋼の焼入應力に関する研究」機械學會論文集, 13, 43 (昭和 22 年) p. I.
- (21) J.S. Marsh: The Alloys of Iron and Nickel, vol. 1, p. 108.
- (22) G. Wassermann: Arch. Eisenhüttenwes., 6 (1932-33), s. 347.
- (23) G. Wassermann: Arch. Eisenhüttenwes., 10 (1936-37), s. 321.
- (24) G. Wassermann: Arch. Eisenhüttenwes., 11 (1937-38), s. 89.
- (25) E. Scheil u. W. Thiele: Arch. Eisenhüttenwes., 10 (1936-37), s. 477.
- (26) E. Scheil u. W. Thiele: Arch. Eisenhüttenwes., 12 (1938-39), s. 103.

鹽基性スラッグ中のライム迅速分析法について

日本鐵鋼協會第 37 回講演大會講演 昭 24. 4)

池上 卓穂* 松尾 鐵治* 山口 甚一

STUDY ON THE RAPID ANALYSIS OF LIME IN BASIC SLAGS

Takuho Ikegami, Tetsuji Matsuo & Jin-ichi Yamaguchi

Synopsis:—

In view of the recent scarcity of pure tartaric acid the authors made a study on a rapid method of determining lime in the basic slag without using tartaric acid as with the case of usual method. The principle of our method consists in treating the hydrochloric acid solution of the sample with excessive amount of NH_4OH and ammonium oxalate solution in the presence of ammonium chloride, and, after the filtration of $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ and calcium oxalate, determining the amount of lime by titrating the excessive amount of ammonium oxalate which is present in the filtrate with 0.1 N permanganate solution. After the application of our method to the rapid analysis of lime in blast furnace slags and open-hearth furnace slags, it was proved that the maximum deviation of the results is $\pm 1\%$, the time required is about 10 minutes, and the quantity of ammonium oxalate used is about half comparing with the case of applying the usual method.

I 序 言

當所製銑研究課より試験熔鑪爐滓の迅速分析を依頼されたので學振迅速法によつて行つてみたがライムの迅速分析(日本學術振興會鐵及銅並に銅滓分析法第2版(昭和20年62頁)に於て良質の酒石酸の入手が未だ困難であつたので不純酒石酸の精製を簡単な方法で行つてカルシウムの空試験値を必要な程度に下げの事を試みたが満足すべき結果を得ず、そこで之を使用せざる様に工夫した結果所期の目的を達すると共に分析時間も數分短縮し得て熔鑪爐滓のみならず鹽基性銅滓についても良好な成績を得たので此處に報告する。

II 實驗方法並に結果

(1) 不純酒石酸の精製結果

先ず不純酒石酸が必要程度に精製出来れば之を使用してもよいので最も簡單と思はれる溶解度の差を利用する精製法を試みた。有害な不純物はカルシウムであるが之が酒石酸カルシウムとして入つてゐると考へられるので溶解度の小さい酒石酸カルシウム(酒石酸カルシウムの溶解度 $0.02\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$ (10°C), $0.04\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$ (40°C), 酒石酸の溶解度は $139\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$ (20°C), $218\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$ (60°C)) を沈澱除去する事にした。即ち不純酒石酸 278g を水 200cc に溶解し 60°C に 30 分加温後室温(約 17°C) に 2 晝夜放置後上澄液を吸引濾過し溶液を出来る丈沈澱残渣から分離した。かくして得た酒石酸溶液中にどれ位酒石酸カルシウムが含まれてゐるかを調べて見たのに 10cc 中に CaO として 0.107g (酒石酸カルシとして 0.36g) 含む事が分つた。さて本溶液は酒石酸飽和溶液で酒石酸の濃度約 58% であるが學振法に於ては 10% 溶液 10cc を使ふ事になつてゐるから上に得た精製液から 10% 溶液 10cc を作ると思へばその中には CaO が約 0.018g 含まれる事になり之は我々が試料より定量する CaO 量約 0.04g の 40% に當り之では空實驗値が大きすぎて到底使用に耐えない。序乍ら濾別した酒石酸カルシウムの沈澱を乾燥秤量したのに 13g あつた。従つて不純酒石酸は $[13\text{g} + (0.36 \times 20)\text{g}/278\text{g}] \times 100 = 7\%$ 即ち約 7% も酒石酸カルシウムを含む事になる。尙本實驗に於て酒石酸カルシウムが文献に示された溶解度よりも遙かに多く溶解してゐるが之は過飽和になつてゐるのと、其他の不純物として含まれる鹽類の影響により溶解度が増大してゐるのと二つの理由によると考へられる。

(2) 學振迅速法ライム分析方法の検討

* 日本製鐵株式會社八幡製鐵所技術研究所

不純な酒石酸は簡単な精製法では使用に差支へない程度にならない事が分つたので學振法に於て酒石酸を加へて鐵アルミニウムの沈澱を防ぐ代りに鹽化アンモン及びアンモニア水を加へてアルカリ性とし約 $\text{N}/5$ 蓆酸アンモンを加へて水酸化鐵、水酸化アルミニウム、蓆酸カルシウムを沈澱せしめ之を濾過洗滌、濾液中の過剰の蓆酸を $\text{N}/10 \text{KMnO}_4$ で滴定する事によりライムを定量する方法を試みる事にして以下細い點の検討を行つた。

i) 試料採取量

誤差を少なくする目的で始め 0.5g 秤取して見たが試料分解に 1 分以上を要し又沈澱量が多くて濾過洗滌に時間を要したので次に 0.1g 秤取して見たが第1表に示す如く途中の操作並に滴定の誤差が大きくひびくためか結果が稍不揃の様に思はれるので 0.2g 秤取する事にした。

第1表 試料採取量 0.1g の場合の CaO 分析結果

試料名	CaO 標準値 %	$\text{N}/10\text{KMnO}_4$ 使用量 cc	得たる $\text{CaO}\%$	偏差
試験高爐滓 研分 166	4.77	15.10	43.48	-1.29
		15.40	44.30	-0.47
		14.90	42.91	-1.86
平爐滓 研分 592	45.17	16.10	46.36	+1.19
		15.60	44.92	-0.25
		16.00	46.08	+1.09

0.2g 秤取して、 HCl (比重 1.18) 約 10cc 加へる時は 1 分間の加熱により充分溶解した。

ii) 硝酸添加量

試料分解後鐵を $\text{Fe}(\text{OH})_3$ として沈澱除去するために試料中に含まれる二價の鐵を完全に酸化する必要がある。そこで試料溶解時硝酸 1 滴, 2 滴, 3 滴, の各量を加へ溶解後水にて稀釋し, $\text{N}/10\text{KMnO}_4$ 標準液にて溶液中の殘存 Fe^{++} の量を調べたのに FeO 15% の試料にても硝酸(比重 1.42) 3 滴(約 0.15cc) の添加にて充分に酸化されてゐる事を知つた。

iii) 鹽化アンモン添加量

水酸化カルシウムの溶解度は餘り大きくない。従つてアンモニア水を加へて水酸化鐵等を沈澱さす時にカルシウムの一部が水酸化カルシウムとして共沈し誤差を生じる恐れがある。そこで水酸化カルシウムの共沈澱を防ぐために鹽化アンモンを加へることとし試験熔鑪爐滓 163 號を 0.2g とり試料溶解後液を水にて, 150cc に稀釋し鹽化アンモン飽和溶液の種々量を加へ次にアンモニア水にてアルカリ性にし $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $(\text{AlOH})_3$ を沈澱せしめ濾過温湯にて洗滌した後澱沈を鹽酸に溶解しアンモニア水を加へて再び水酸化物を沈澱せしめ濾過, 洗滌し, 濾液に蓆酸アンモン飽和溶液 15cc を加へて暫時煮沸した後一

夜静置生成した蓚酸カルシウムの沈澱を濾過して Fe(OH)₃, Al(OH)₃, の沈澱中に含まれるカルシウムの量を求めたのに第2表に示す如く鹽化アンモン飽和溶液 10cc 加へれば共沈する水酸化カルシウムの量は無視出来る事が分つた。よつて鹽化アンモン飽和溶液 10cc を加へることとした。

第2表 鹽化アンモン添加量と共沈CaO量との關係

添加した NH ₄ Cl 飽和溶液量	共沈した CaO 量 (原試料に對する%)
0 cc	1.36%
5 cc	0.57%
10 cc	痕跡

iv) 水酸化物沈澱の洗滌回数

鐵, アルミニウムの水酸化物及蓚酸カルシウムの沈澱に附着する蓚酸アンモンを洗滌し去るに必要な洗滌回数を知るために CaO47% の平爐滓(研 58I) 0.2g をとり鹽化アンモン飽和溶液 10cc を加へアンモニア水を加へてアルカリ性とした後, N/5 蓚酸アンモン標準液 30cc を加へて約 2 分間煮沸後直ちに吸引濾過し毎回 温湯約 20cc にて 5 回沈澱を洗滌し濾液及び 5 回の各洗滌液に硫酸 (1:1) を加へて N/10 KMnO₄ 標準液にて各溶液中の蓚酸アンモンの量を滴定したのにその結果は第3表に示す如くなり従つて沈澱の洗滌は毎回温湯約20ccを用ひて 3 回洗滌すれば良い事が分つた。

第3表 洗滌回数と蓚酸アンモン回收量との關係

溶 液	溶液中の蓚酸アンモン量 (蓚酸アンモンの過剰量の計算値) を 100 とし之に對する% で表す
濾液中	95.80%
第1回洗滌液中	3.43%
第2回洗滌液中	0.58%
第3回洗滌液中	0.19%
第4回洗滌液中	0.00%
第5回洗滌液中	0.00%

V) 蓚酸アンモン標準液添加量

N/5 蓚酸アンモン標準液の適當な添加量を求めるために焙爐滓について蓚酸アンモン溶液を 20cc 加へた時と 30cc 加へた時とを比較したのに第4表に示す如き結果を得た。第4表の結果から蓚酸アンモン添加量は 30cc とする必要がある事が分つた。尙念のため第4表の實驗に於て蓚酸アンモン添加量 20cc の場合と 30cc の場合とについて濾液に更に蓚酸アンモン飽和溶液 15cc を加へ煮沸後一夜放置したのに前者の場合には CaO として 0.86% に相當する蓚酸カルシウムの沈澱を生じたのに後者の場合は沈澱の生成を殆ど認めなかつた。即ち N/5

第4表 蓚酸アンモン添加量とCaO分析値との關係

試料名	試料量 (g)	N/5 蓚酸アンモン添加量(cc)	N/10KMnO ₄ 液消費量(cc)	CaO %
試驗焙 鐵爐滓	0.2	20	26.80	38.59
研分 1	0.2	20	26.90	38.74
63CaO	0.2	20	26.80	38.59
40.07%			26.70	38.45
				平均38.90
	0.2	30	27.50	39.60
	0.2	20	27.60	39.74
	0.2	30	27.50	39.60
	0.2	20	27.70	39.89
				平均39.77

蓚酸アンモン 30cc 添加すればカルシウムは完全に沈澱してゐる事を知るのである。そして、此の量は全 CaO を蓚酸カルシウムとして沈澱さすに必要な當量よりも約 15cc 過剰になつてゐる。CaO の量が 40% より高い試料についても理論當量よりも約 15cc 過剰に N/5 蓚酸アンモンを加へておけば常にライムは定量的に沈澱してゐる事を知つた。従つて若しライムが 40~50% よりも高い様な試料の場合にはライムの豫想含有量に當量な量よりも約 15cc 過剰に N/5 蓚酸アンモンを加へれば良い。

(3) 新迅速分析法操作並に所要時間

以上各項に述べた實驗結果に基き分析操作を次の如く決定した。

分析操作

粉末試料 0.2g をビーカーに秤取し鹽酸 (比重 1.18) 10cc 及び硝酸 (比重 1.42) 3 滴を加へ加熱分解する。熱湯を加へて液量を約 150cc となし鹽化アンモン飽和溶液約10cc 及びアンモニア水(比重 0.9)を加へてアルカリ性となす。之に N/5 蓚酸アンモン溶液 30cc を加へて約 2 分間煮沸する。直ちに東洋濾紙 5A を用ひて吸引濾過し温湯にてビーカー内壁を 1 回次に濾紙上の沈澱を 3 回 (一回の洗滌約 20cc) 洗滌した後濾液及び洗液を合して硫酸 (1:1) 約 10cc を加へ N/10 過マンガン酸カリ標準液で過剰の蓚酸アンモンを滴定し次式により CaO 量を算出する。

$$\frac{\left\{ \left(\frac{N/5 \text{ 蓚酸アンモン溶液}}{\text{使用量 (cc) に相當する}} \right) - \left(\frac{N/10KMnO_4 \text{ 溶液}}{\text{N/10KMnO}_4 \text{ 溶液 cc 數}} \right) \right\} \times 0.2804}{\text{試料 (g)}} = \text{CaO\%}$$

備考 (1) N/5 蓚酸アンモン溶液調製法

純蓚酸アンモン 14.2g を少量の水と共に 1l メスフ

ラスコに入れ水を加へて標線まで稀釋し N/10KMnO₄ 標準液を用ひて強度を決定する。

(2) ライムの豫想含有量が 40~50% よりも高い場合には理論當量よりも約 15cc 過剰になる様に N/5 蓚酸アンモンを添加する。

(3) 分析所要時間は第 5 表の通りである。

第 5 表. 分析所要時間

操 作	時 間(本法)	時 間(學振法)
試料秤量	1 分	1 分
試料分解	1 分	1 分
沈澱生成	4 分	5 分
吸引濾過, 洗滌	2 分	3 分
滴 定 計 算	2 分	3 分
計	10 分	13 分

第 5 表に於て滴定計算が學振法 3 分に對し本法が 2 分となつてゐるのは學振法では蓚酸カルシウムの沈澱を滴定前加温溶解する時間が要るが本法では之を要しないからである。又沈澱生成及び濾過洗滌の時間が本法では學振法より 1 分宛短くなつてゐるが之は本法の時間で充分操作出来る。

(4) 本法による分析結果

鹽基性熔鑛爐滓並に平爐滓について本法によりライムを定量した結果を第 6 表に示す。第 6 表の結果より本法は迅速分析法として満足なる結果を與へるものと考へてよいであらう。

III 結 論

鹽基性スラッグ中のライムの迅速定量法として學振法の如く酒石酸を使用せず又ライム定量法の常法たる蓚酸石灰の沈澱を溶解滴定する方法によらず、鹽化アンモンの存在下にアンモニア水と蓚酸アンモンにより鐵、アルミニウム石灰を同時に沈澱せしめ濾過、濾液中の過剰の蓚酸アンモンを KMnO₄ 標準液で滴定する事によりライ

第 6 表 本法實用結果

試料名	標準 CaO %	N/10 KMnO ₄ 使用量 cc	CaO% 偏差 %	備 考		
				FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
試験高爐滓 研分 121	40.00	27.90	39.54 -0.46	1.46	27.91	2.466
		28.30	40.10 +0.10			
		28.70	40.60 +0.60			
		28.30	40.10 +0.10			
		(平均)	40.34 +0.34			
試験高爐滓 研分 160	41.94	29.50	41.81 -0.13	2.75	21.82	28.90
		29.40	41.51 -0.43			
		29.20	41.37 -0.57			
		29.60	41.94 0.00			
		(平均)	41.66 -0.28			
試験高爐滓 研分 163	40.67	28.50	40.38 +0.31	1.45	22.01	28.40
		28.50	40.38 +0.31			
		28.80	40.80 +0.73			
		28.10	39.82 -0.25			
		(平均)	40.37 +0.30			
試験高爐滓 研分 166	44.77	31.20	44.21 -0.56	2.03	25.52	24.20
		31.40	44.49 -0.28			
		31.40	44.49 -0.28			
		31.10	44.09 -0.68			
		(平均)	44.32 -0.45			
平爐鋼滓 研分 579	43.75	30.50	43.94 +0.19	11.76		21.68
		30.60	44.06 +0.31			
		30.60	44.06 +0.31			
		30.60	44.06 +0.31			
		(平均)	44.03 +0.28			
平爐鋼滓 研分 581	46.30	32.70	47.09 +0.79	15.83		17.32
		32.60	46.94 +0.64			
		32.60	46.94 +0.64			
		32.70	47.09 +0.79			
		(平均)	47.01 +0.71			
平爐鋼滓 研分 582	46.62	32.00	46.08 -0.54	9.37		19.78
		32.10	46.22 -0.40			
		32.00	46.08 -0.54			
		31.80	45.79 -0.83			
		(平均)	46.04 -0.58			

ムを定量する方法を研究し酒石酸を使用せずして然も學振法の 13 分に對し約 10 で分析可能な一迅速定量法を得、定量誤差も ±1% にして學振法にて規定せられたる ±2% 以内にあり且つ酒石酸を要せざるのみならず蓚酸アンモン使用量も學振法の約 1/2 にて足る充分満足すべき結果を得た。

(昭 24. 5 月寄稿)