

を保ち、これを補うに適當な析出硬化を促すことにその効果があり、一方ホット・コールド・ワークは加工歪による硬度自體とその歪によつて促進された析出硬化の作用とが加わつて材料を高い硬度に達せしめているのではないかと思われる。

終りに當り、本實驗に際して種々の御指導をいたゞいた東大芥川助教授、同綜合試験所三島助教授並に機械試

驗所三橋鐵太郎氏に厚く御禮申し上げる次第である。

(昭和 26 年 11 月寄稿)

文 献

- 1) J. W. Freeman, E. E. Reynolds & A. E. White: Symposium on Material for Gas Turbines (A.S.T.M.) (1946) 52
- 2) 著者: 鐵と鋼 38 (1952) No. 5.

## 高爐滓及び平爐滓の硫黄迅速分析法

(昭和 26 年 10 月本會講演大會にて講演)

森 本 武 生\*

### RAPID DETERMINATION OF SULPHUR IN BLAST-FURNACE SLAGS AND OPEN-HEARTH SLAGS

Takeo Morimoto

Synopsis: In determining the sulphur in B. F. slags and O. H. slags by the combustion method, we break the combustion tube frequently, by heating at temperatures above the melting point of slag (1400°C). In order to remove this weak point from this method, the author improved this method to be carried out at lower temperature (1200°C) by adding iron powder and  $B_2O_3$  powder to the slags.

#### I. 緒 言

従來硫黄の燃焼法に依る分析は銑鐵、鋼、鑛石の一部に限られていた。製鐵所の硫黄の作業分析は上記の試料以外に數多くの高爐滓、鹽基性平爐滓、燒結鑛等があつて、之等は従來の燃焼法に依る分析では試料の熔融點が高く、又試料組成が異なる爲に燃焼爐温を過度に高めねばならず、其の爲に實驗裝置が容易に破損し實用化されず重量法に依つていた。此の重量法は所要時間がかかる爲に試料に燃焼補助劑並に熔劑を加え、低温度に於ける燃焼分析法を検討し實用化に供し硫黄の分析時間の短縮に努めた。

#### II. 研究方 針

酸素氣流中で銑鐵、鋼等の金屬鐵を高温度に加熱する時、金屬鐵の酸化發熱反應が起ると同時に試料中の S が  $SO_2$  に瓦斯化する事は既に良く知られている。然るに高爐滓、平爐滓、燒結鑛等の酸化物は酸化發熱反應が起らない爲に夫々の熔融點以上の温度に加熱せねばならぬ。即ち、一般に高爐鑛滓は 1300°C 以上、平爐滓は

1400°C 以上、燒結鑛は 1300°C 以上に加熱せねばならない。其の爲に實驗裝置の電氣爐、爐管、破製ポートを徒らに傷める結果となる。そこで筆者は此等酸化物の試料に鐵粉を加えその酸化熱を利用し試料の温度を上げると同時に又熔劑として  $B_2O_3$  粉末を加えた。試料は添加された鐵粉が一部 FeO と化合物を作り融點は降るけれども更に融點を下げる爲に熔劑の添加は効果的と考えた。

鐵粉は勿論硫黄の含有量の少い電解鐵の粉末を用い熔劑も硫黄が少く實驗室に入手し易い  $B_2O_3$  粉末を用いた。

之等の添加補助劑の使用量と加熱温度、酸素量を定めるために以下の實驗を行つた。

#### III. 實 驗 項 目

1. 高爐鑛滓の分析
  - i) 補助劑を添加せぬ場合の検討
  - ii) 添加補助劑の量の検討。

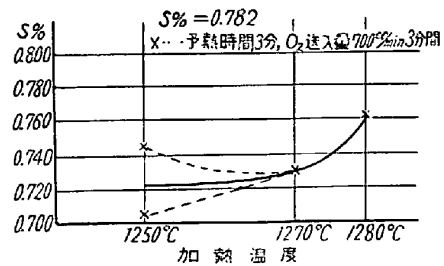
\* 富士製鐵室蘭製鐵所

第 1 表

加熱温度	豫熱時間	第1回酸素送入量	第2回酸素送入量	硫黄%
1250°C	1分	400cc/分2分	700cc/分1分	0.556
"	3	700cc/分3分	0	0.705
"	0	" 3分	0	0.742
"	1	" 2分	0	0.742
"	2	" 3分	0	0.733
"	3	" 3分	0	0.733
"	1	" 1分	0	0.723
"	3	" 3分	0	0.742
1270°C	1	" 3分	0	0.761
"	2	" 2分	0	0.733
"	3	" 3分	0	0.733
1280°C	3	" 3分	0	0.761

- iii) 酸素送入量の検討.
- iv) 電解鐵粉末の粒度と加熱温度との検討.
- v) 豫熱時間の検討.
- vi) 高爐鐵滓の分析.
- II 鹽基性平爐滓の分析.
- i) 電解鐵の量及び試料秤量と硫黄%との關係.
- ii) 酸素送入量と硫黄%との關係.
- iii) 硼酸の量及び試料採取量と硫黄%との關係
- iv) 硼酸を補助劑とし酸素送入量と硫黄%との關係.
- v) 金屬鐵+硼酸を補助劑とする鹽基性平爐滓の硫黄定量法の検討.

- (1) 燃燒温度 1200°C, 電解鐵 0.5 瓦とし, 硼酸の量酸素送入量と硫黄%との關係.
- (2) 燃燒温度 1150°C, 電解鐵 0.5 瓦とし, 硼酸の量酸素送入量と硫黄%との關係.
- (3) 燃燒温度 1100°C, 電解鐵 0.5 瓦とし, 硼酸の量酸素送入量と硫黄%との關係.
- (4) 金屬鐵+硼酸を燃燒補助劑とする鹽基性平爐滓の硫黄迅速定量法.
- (5) 金屬鐵+硼酸を補助劑とし高爐鐵滓, 酸性平爐滓燒結鐵の定量結果.



第 1 圖

加熱温度 1200°C 試料 0.2g 豫熱時間 1 分 粒度 >50mesh の電解鐵粉末 1g を使用した場合の影響を調べた結果を第 2 表並に第 4 圖に示す.

### IV. 實驗結果

#### (1) 高爐鐵滓

##### i) 補助劑を添加せぬ場合

重量法に依る分析値 S=0.782%

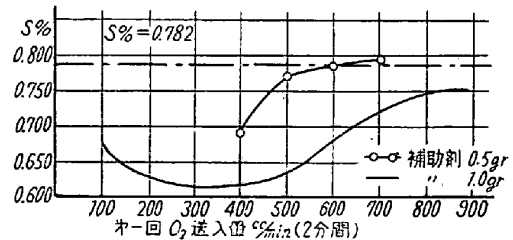
此の試料の 0.2g を採り加熱温度, 豫熱時間, 酸素送入量を種々に變えて行つた實驗結果を第 1 表に示す.

此の結果の中加熱温度と硫黄%との關係を第 1 圖に示す.

第 1 圖の様に添加劑を加えぬ場合には 1280°C 以下では一般に重量法に依る S% より低目に出る. 尙加熱温度が上昇するにつれて S% が高くなる事も判るが, 次に金屬鐵粉を加えて酸化熱に依る温度上昇の影響を調べる爲に次の實驗を行つた.

##### ii) 燃燒補助劑の量の検討

重量法に依る試料の分析値 S=0.782%



第 2 圖

之等の結果より見れば燃燒補助劑の量は電解鐵粉粒度 >50mesh の場合でも 0.5g で良い結果を與える. 又酸素送入量も第 1 回 600cc/min (2 分間) 第 2 回 700cc/min (1 分間) 以上が適當な燃燒を與える. 酸素量で此の結果から見ると第 1 回第 2 回に分けずに一度に 700cc/min (3 分間) を與えれば良い事が示されるが尙, 更

第 2 表

補助劑の量	第1回酸素送入量	第2回酸素送入量	S%	補助劑の量	第1回酸素送入量	第2回酸素送入量	S%
1g	100cc/分(2分)	700cc/分(1分)	0.677	0.5g	400cc/分(2分)	700cc/分(1分)	0.695
	200 " "	" "	0.631		500 " "	" "	0.779
	500 " "	" "	0.640		600 " "	" "	0.784
	700 " "	" "	0.733		700 " "	" "	0.784
	900 " "	" "	0.761				

に検討を加える爲に次の実験を行つた。

iii) 酸素送入量の検討

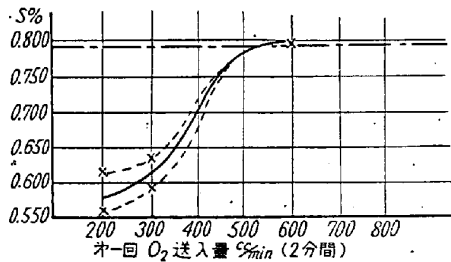
重量法に依る  $S=0.782\%$  試料 0.2g

燃焼補助剤電解鐵粒度 >50mesh 量 0.5g 豫熱 1分  
加熱温度 1200°C

酸素送入量を種々検討した結果第3表並に第3圖を得た。

第 3 表

第1回酸素送入量	第2回酸素送入量	S%
200cc/min (2分)	700cc/min (1分)	0.621
"	"	0.557
300cc/min (2分)	"	0.593
"	"	0.631
400cc/min (2分)	"	0.733
"	"	0.698
500cc/min (2分)	"	0.779
"	"	0.779
600cc/min (2分)	"	0.787
"	"	0.787



第 3 圖

此の結果より見ても第1回酸素送入量 500cc/min (1分)より良い結果を與えて居り、前項の實驗結果より考へても電解鐵の粒度 >50mesh の場合には 700cc/min の割で3分間送入すれば良い結果が與えられる。更に電

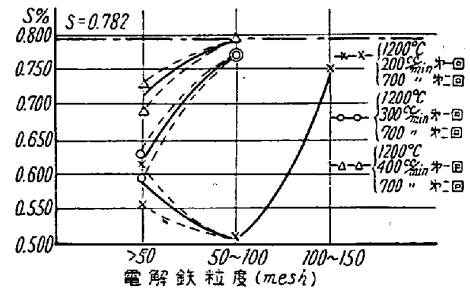
解鐵の粒度を細粉して酸化反應を速かに行つた場合に加熱温度を低める事が出来るかを次に検討した。

iv) 燃焼補助剤電解鐵粉の粒度の検討

試料  $S=0.782\%$  (重量法) 試料 0.2g 豫熱時間 1分  
電解鐵粉 0.5g

電解鐵の粒度並に加熱温度を變えた實驗結果を第4表に示す。

之等の結果と iii) の結果を第4圖並に第5圖にまとめる。



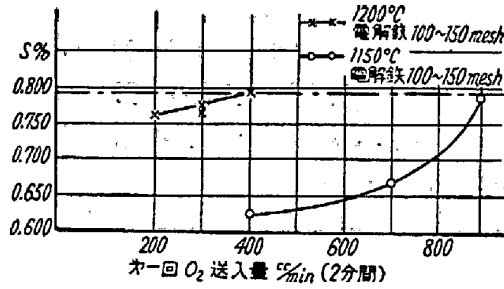
第 4 圖

- × — × { 1200°C  
200cc/min 第1回  
700cc/min 第2回
- — ○ { 1200°C  
300cc/min 第1回  
700cc/min 第2回
- △ — △ { 1200°C  
400cc/min 第1回  
700cc/min 第2回

此の結果が示す様に加熱温度、酸素送入量が同一條件ならば電解鐵の粒度が細い程良い結果を與え又加熱温度電解鐵の粒度が同一條件ならば送入酸素の量が多い程良い結果を與える。又加熱温度が1150°Cの場合と1200°Cの時を第5圖にて比較すると加熱温度が50°C低くなるとS%は急激に低くなるが電解鐵の粒度が100~

第 4 表

加熱温度	電解鐵粉粒度	第1回酸素送入量	第2回酸素送入量	S%
1200°C	50~100mesh	200cc/min(2分)	700cc/min(1分)	0.371
		"	"	0.510
		300cc/min(2分)	"	0.770
		400cc/min(2分)	"	0.770
	100~150mesh	200cc/min(2分)	700cc/min(1分)	0.788
		"	"	0.784
		300cc/min(2分)	700cc/min(1分)	0.761
		400cc/min(2分)	"	0.761
1150°C	100~150mesh	400cc/min(2分)	700cc/min(1分)	0.631
		700cc/min(2分)	"	0.668
		900cc/min(2分)	"	0.779
		"	"	0.779
		"	900cc/min(1分)	0.788



第 5 圖

×—× 1200°C  
 電解鐵 100~150mesh  
 ○—○ 1150°C  
 電解鐵 100~150mesh

150mesh の細粉になれば充分な酸素を送れば良い結果を興える事が判つた。

以上の實驗で重要な條件は殆んど確定し得たが、次に更に豫熱時間に就いて検討を加えた。

v) 豫熱時間の検討

試料 S=0.782%(重量法) 加熱温度 1200°C

試料 0.2g 電解鐵 0.5g

第 5 表

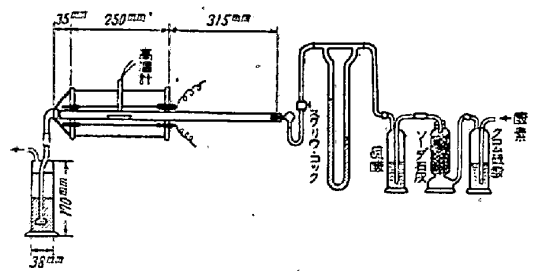
電解鐵粒 度	豫熱時間	第 1 回酸素 装入量	第 2 回酸素 装入量	S %
750 mesh	0分	500cc/min(2分)	700cc/min(1分)	0.631
	1"	"	"	0.779
	2"	"	"	0.788
	3"	"	"	0.788
50~100 mesh	0分	400cc/min(2分)	"	0.745
	1"	"	"	0.779
	2"	"	"	0.779
	3"	"	"	0.788
100~150 mesh	0分	300cc/min(2分)	"	0.766
	1"	"	"	0.779
	2"	"	"	0.788
	3"	"	"	0.788

以上の様に適當な温度、電解鐵の粒度、酸素量と興えれば豫熱時間は 1 分以上で良い結果を興える。試料は 1 分以上で良い結果を興える。試料は 1 分以上で熱平衡に達するものと考えられる。従つて安全値として 2 分豫熱すれば充分でないかと考えられる。

vi) 燃燒補助劑を添加する高爐滓の燃燒法に依る硫黄分析法

(1) 酸素清淨装置

學振、鐵鋼中の硫黄迅速分析法に準じ、クローム酸飽和硫酸(90%)の洗瓶 2 ヶを連結しソーダ石灰を填めた塔を、次に酸素流量計を順次連結する。(第 6 圖参照)



第 6 圖

(2) 燃燒爐

燃燒爐はエレマ(又はシリコニット)管狀電氣爐を使用し長さ 600mm 内徑約 25mm の磁製燃燒管を挿入し爐端より約 35mm 突出し管の尖端に硬質ガラス製キャップを嵌めバネで爐壁に緊め着ける。

(3) 分析操作

爐内温度を(1150°C~1200°C)に保持したる後試料 0.2g を磁製ボートに秤り込み、豫て用意しおきたる電解鐵 0.5g (<100mesh) を試料に散布し燃燒爐の中央部に挿入し氣密に栓をする。2 分間豫熱し直ちに毎分約 900cc の割合で 3 分間酸素を送入し之を吸収液(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 約 0.5%) 70cc 入れたる吸収瓶中に導き亞硫酸ガス等を吸収させる。直ちに吸収瓶を取り外しメタル・レッドを指示薬として N/100 苛性ソーダ標準液で滴定し硫黄量を算出する。

(4) 本分析法の所要時間: 操作

所要時間
試料秤量
豫熱時間
燃燒
滴定計算
計

vii) 本分析法に依る實際の分析例

金屬鐵を補助劑とする高爐鐵滓の硫黄定量結果

金屬鐵 0.5g, 爐内温度 1150°C~1200°C, 豫熱 2 分

酸素送入量 900cc/min 3 分

A—室蘭製鐵所高爐鐵滓標準試料	0.770
B—	0.905
C—	0.950

II 鹽基性平爐滓の検討

i) 電解鐵(燃燒補助劑)の量及び試料秤取量と硫黄%

との關係に付いて  
 供試料 當所製平爐滓 S%=0.310.

豫熱 2分  
 電解鐵粒度(>100mesh) } 高爐滓の検討より決定  
 酸素送入量(假定) 500cc/min 3 分

第 6 表

區分	番號	試料 g	NaOHcc	S%	誤差%
A	a	0.2	9.45	0.794	+0.024
	b	//	9.25	0.777	+0.007
	c	//	9.30	0.782	+0.012
	d	//	9.30	0.782	+0.012
B	a	0.2	10.85	0.912	+0.007
	b	//	10.65	0.895	-0.010
	c	//	11.00	0.924	+0.019
	d	//	10.95	0.920	+0.015
C	a	0.2	11.25	0.945	-0.005
	b	//	11.45	0.962	+0.012
	c	//	11.55	0.970	+0.020
	d	//	11.35	0.953	+0.003

第 7 表

電解鐵 g	試料 g	1300°C	1250°C	1200°C
0.2	0.2	0.291	0.266	0.260
		0.290	0.280	0.278
	0.5	0.204	0.200	0.134
0.5	0.2	0.300	0.284	0.274
		0.296	0.280	0.270
	0.5	0.236	0.229	0.215
1.0	0.2	0.288	0.270	0.252
		0.290	0.265	0.247
	0.2	0.250	0.244	0.200
		0.247	0.234	0.198

第7表に依り試料 0.2g 電解鐵 (燃焼補助劑) を使用し實驗を進める。

## ii) 酸素送分量と硫黄%との關係

供試料 鹽基性平爐滓 S%=0.310 試料 0.2g  
電解鐵 0.5g 豫熱時間 2分

第 8 表

酸素 cc	1300°C	1250°C	1200°C
600	0.270	0.270	0.246
	0.280	0.281	0.256
800	0.307	0.280	0.263
	0.300	0.270	0.258
1000	0.314	0.290	0.260
	0.300	0.284	0.270

第8表に依り酸素装入量を約 900cc と決め今後の實驗を進めた。

## iii) 硼酸(燃焼補助劑)の量及び試料秤取量と硫黄%との關係

供試料 S%=0.310 豫熱なし

酸素送分量約 900cc/min 3分

硼酸のみを燃焼補助劑とする時は一般に低値を示すが第9表より試料秤取量 0.2g 硼酸秤取量約 0.5g とした場合が最良の成績を示した。

第 9 表

硼酸 g	料試 g	1300°C	1250°C	1200°C
0.2	0.2	0.250	0.246	0.239
		0.255	0.240	0.243
	0.5	0.203	0.166	0.172
		0.200	0.171	0.165
0.4	0.2	0.278	0.290	0.279
		0.284	0.284	0.270
	0.5	0.216	0.243	0.211
		0.223	0.240	0.198
0.6	0.2	0.279	0.292	0.279
		0.281	0.283	0.277
	0.5	0.242	0.239	0.229
		0.233	0.230	0.227
0.8	0.2	0.286	0.278	0.283
		0.282	0.281	0.280
	0.5	0.258	0.248	0.251
		0.249	0.244	0.244

## iv) 酸素送分量と硫黄%との關係

上記の實驗より硼酸 0.5g 試料 0.2g 豫熱時間2分とした。

第 10 表

酸素 cc 時間3分	1300°C	1250°C	1200°C
600	0.254	0.294	0.263
	0.248	0.281	0.256
800	0.289	0.290	0.278
	0.293	0.300	0.270
1000	0.300	0.303	0.273
	0.297	0.294	0.265

第10表より酸素送分量は 800cc~1000cc/3分が最高の成績を示した。

## v) (電解鐵+硼酸)を燃焼補助劑に使用せる定量法の検討條件

電解鐵 0.5g 試料秤取量 0.2g 豫熱時間2分

供試料 當所鹽基性平爐滓 (硫黄%=0.310)

(1) 燃焼溫度 1200°C

第 11 表

電解鐵 g	送入 酸素 量 硼酸g	實 驗 値 %		
		600cc/min 3分	800cc/min 3分	1000cc/min 3分
0.5	0.2	0.266	0.274	0.270
"	0.4	0.307	0.310	0.314
"	0.6	0.314	0.310	0.314
"	0.8	0.299	0.303	0.303

最良結果 電解鐵 (0.5g)+硼酸 (0.4g~0.6g) 酸素量 (800cc~1000cc/分) 3分

(2) 燃燒溫度 1150°C

第 12 表

電解鐵 g	送入 酸素 量 硼酸g	實 驗 値 %		
		600cc/min 3分	800cc/min 3分	1000cc/min 3分
0.5	0.2	0.256	0.252	0.287
"	0.4	0.290	0.302	0.304
"	0.6	0.307	0.312	0.314
"	0.8	0.314	0.314	0.318

最良結果 電解鐵 (0.5g)+硼酸 (0.4g~0.6g).

酸素量 (800cc/分~1000cc/分) 3分

(3) 燃燒溫度 1100°C

第 13 表

電解鐵 g	送入 酸素 量 硼酸g	實 驗 値 %		
		600cc/min 3分	800cc/min 3分	1000cc/min 3分
0.5	0.2	0.150	0.150	0.131
"	0.4	0.285	0.299	0.303
"	0.6	0.285	0.285	0.296
"	0.8	0.248	0.296	0.288

爐内溫度 1100°C に於ける實驗結果を見ると一般に低値を示しているが、標準硫黄%を取れば(1)(2)と同様に電解鐵 (0.5g)+硼酸 (0.4g~0.6g) 送入酸素量 (800cc/分~1000cc/分) 3分の場合が好結果を示している。

vi) (電解鐵+硼酸) を燃燒補助劑とする鹽基性平爐滓の硫黄迅速定量法

以上の種々の實驗に基き鹽基性平爐滓の硫黄迅速定量法を一應次の如く決定した。

a. 燃燒補助劑

電解鐵 < 100mesh

硼酸 < 50mesh

b. 要 旨

試料 (<100mesh) を磁製ボートに秤取り燃燒補助劑を加え酸素氣流中で高温に熱し全硫黄を酸化して、亞硫

酸ガス等となし、之を過酸化水素溶液中に捕集した後苛性ソーダ標準液で滴定する。

c. 装 置

學振 鐵及び鋼中の硫黄定量法に準ず。

d. 分析操作

試料 0.2g を磁製ボートに秤取り、既用意し置きたる燃燒補助劑電解鐵 0.5g 次に硼酸 0.5g にて試料の表面を覆い(1150°C~1200°C) に溫度上昇したる燃燒管の中央部に挿入し氣密に栓をする。2分間豫熱したる後直ちに毎分約 900cc の割合に3分間酸素を送入し之を吸收液約 70cc を入れたる吸收フラスコ中に導き硫黄の燃燒に依りて生じた亞硫酸ガス等を吸收させる。直ちに吸收瓶を取り外しフラスコに移しキャップを水洗後メチルレッドを指示薬として硫黄量を算出する。

e. 所要時間

前記高爐滓の場合と同一。

vii) 本法に依る高爐滓、酸性平爐滓、燒結鐵等の検討

1. 高爐滓硫黄定量結果

試料 0.2g 1/100N NaOH 1cc = 0.000168gS

當所仲町高爐滓

第 14 表

標準 S% = 0.810	NaOH cc	S %	誤差 %
a	9.80	0.823	+0.013
b	9.75	0.819	+0.009
c	9.75	0.819	+0.009
d	9.50	0.793	-0.017
e	9.55	0.802	-0.008

第 15 表

標準 S% = 0.924	NaOH cc	S %	誤差 %
a	11.15	0.937	+0.013
b	10.90	0.915	-0.009
c	11.15	0.937	+0.013
d	10.90	0.915	-0.009
e	11.40	0.958	+0.034

2. 鹽基性平爐滓硫黄定量結果

第 16 表

標準 S% = 0.315	NaOH cc	S %	誤差 %
a	3.85	0.323	+0.008
b	3.90	0.327	+0.012
c	3.80	0.319	+0.004
d	3.65	0.306	-0.009
e	3.80	0.319	+0.004

第 17 表

標準 S%=0.202	NaOH cc	S %	誤差 %
a	2.40	0.202	±0
b	2.30	0.193	-0.009
c	2.35	0.197	-0.005
d	2.55	0.214	+0.012
e	2.45	0.206	+0.004

## 3. 酸性平爐滓

試料 0.5g (S%=0.030) 燃焼温度 1200°C

第 18 表

	NaOH cc	S %	誤差 %
a	0.90	0.036	±0
b	0.85	0.029	-0.001
c	0.95	0.032	+0.002
d	0.90	0.030	±0
e	0.80	0.027	-0.003

## 4. 焼結鐵硫黄定量結果

試料 0.5g 燃焼温度 1200°C

第 19 表

	試料名	NaOHcc	S %	誤差%
a	室蘭焼過焼結 鐵 S=0.034	1.05 0.95	0.035 0.032	+0.001 -0.002
b	同上 S%=0.102	2.95 2.90	0.099 0.097	-0.003 -0.005
c	室蘭代表焼結 鐵 S=0.032	0.95 1.05	0.032 0.035	±0 +0.003
d	喜茂別焼結鐵 S=0.020	0.60 0.75	0.020 0.025	±0 -0.005

## V. 結 言

1. 従來の重量法に比し作業の簡易化，時間の短縮化が出来た。
2. 電解鐵，硼酸の燃焼補助剤を用いることに依り，割合低温度にて作業が行われ，爐體，爐管，ボートの破損を防いだ。
3. 定量結果も重量法に比し大差なく，相當良好な結果を得た。(昭和 27 年 2 月寄稿)

文 献

鐵鋼迅速分析法 (改版) 日本學術振興會

## —米國廣報機關の利用に就て—

(米國大使館文化交換部より下記の如き發表がありましたので會員諸君にお知らせします)

「米國政府は全世界に亘り雑誌，新聞，其他の定期刊行物に對する廣報機關を持っています。此の機關は現在日本にも存在します。此の機關は米國民の生活及び活動と米國政府の目的及び政策に關する資料提供に盡力しようとしています。これら資料は此種の情報を求める何人にも無料且つ自由に提供されます。此の米國廣報機關 (U S I S) は東京の三菱商事ビル内米國大使館の一部です。本機關は米國で出版された雑誌記事の出版権を得る爲努力しますが總ての場合にそれが成功するとは約束は出来ません。本機關に直接いらつしやるのが不便な場合もあると思いますので郵便で特定の主題に就ての記事や寫眞を請求することも出来ます。既に多くの編輯者及び作家が本機關を訪れてその機能を知り各自の要求を述べました。私共はそうした人々が出版を希望する資料を無料で郵送します。一方私共は米國から送られる材料から興味ある記事や寫眞を選んで特定の出版社に郵送することになっています。我々はこの廣報機關が皆さんのお役に立つことを望んでいます。

私共は平和が國家間の理解を通じて齎されるものであり，この理解を推進する最良の手段の一つは印刷された文字であると信じています。米國廣報機關は世界平和推進の爲の此の手段を發展させる爲に存在するのです。」