

(116) 塩基性平炉鋼滓塩基度迅速測定 方法について (I)

(pH および珪酸測定による)

Rapid Determination Method of Basic Open-Hearth Slag Basicity. (I)

(By pH & SiO₂ Determination)

H. Nakamura, et alii.

神戸製鋼所

製鉄部 工 杉沢英男・○仲村英雄

溶接棒部 吉 井 由 一

I. 緒 言

塩基性平炉鋼滓塩基度迅速測定方法としては従来種々の方法が工夫されているが迅速性および精度になお問題があり案外実用化されていない。当社では従来迅速化学分析法により炉前鋼滓の塩基度を判定していたが pH および珪酸測定による塩基度迅速測定方法について検討し従来の方法と比較して迅速にして正確かつ廉価なる方法を確立し“slag control”に全面的に応用している。本報においては試料調整法、浸出液 pH 測定法、珪酸定量法、塩基度決定法、分析所要時間等の諸点について検討した結果を報告したい。

II. 基 礎 実 験

pH メーターは島津製作所製直読式ガラス電極 pH メーター (GV-1 型) を使用した。

(i) Ca(OH)₂ 水溶液についての基礎実験：塩基性平炉鋼滓浸出液の pH は鋼滓の遊離石灰および結合石灰の一部に支配されると考えられるので Ca(OH)₂ 水溶液について基礎実験をつぎの諸点について実施した。

イ) 溶解液量について：溶解液量の影響は Fig. 1 (省略会場掲示) に示すごとく小なる場合は液量の若干の変動が大きく結果に影響し不安定であるが液量増加と共に逐次安定性を増してくる。滲出液残渣を濾過せる場合と濾過せぬ場合では結果に大差なく浸出液量としては可及的多い方が望ましいが器具その他の関係上 1000 cc 程度が適当と考えられる。

ロ) 試料採取量について：試料採取量の影響は Fig. 2 (省略会場掲示) に示すごとく 0.01~0.10 g 迄は徐々に溶解し pH は試料採取量に比例して漸増するが 0.1 g 以上では pH 指数に変化なく溶解度限界に達する。従つて試料採取量は 0.1 g 以下が適当と考えられる。

ハ) 温度について：使用せる pH メーターには温度変化に対する電位差補正器は取付けてあるが石灰の溶解量が温度変化により影響されるゆえ浸出液温度は一定 (20

~25°C) に保持すべきである。

(ii) 塩基性平炉鋼滓についての基礎実験：塩基性平炉鋼滓の場合は前記の Ca(OH)₂ の場合と同一条件と考えられぬが同様に基礎実験をつぎの諸点について実施した。ただし鋼滓試料は炉前で手杓にて採取した熔滓を直径 20 mm, 長さ 30 mm の金型に鑄込み分析室に圧させるものを自動粉砕機にて約 30 秒間に粉砕したものを浸出液には蒸留水を使用した。

イ) 試料粒度について：試料粒度の影響は Fig. 3 (省略会場掲示) に示すごとく試料採取量および浸出液量を一定にする場合浸出石灰量は試料粒度の微細化と共に増加し 200 mesh (標準篩) 篩下以上となると不変である。従つて試料粒度は 200 mesh 篩下が適当と考えられる。

ロ) 浸出時間について：浸出時間の影響は Fig. 4 (省略会場掲示) に示すごとく試料採取量および浸出液量を一定にする場合滲出直後は急速に溶解されるが時間と共に滲出石灰量は減少し 5 分以上では殆ど滲出石灰量には変化がなくなる。すなわち滲出時間は 5 分位が適当と考えられる。ただし攪拌条件は 1000 cc ビーカー内の溶解液を自動攪拌機にて 200 r.p.m. にて攪拌した。

ハ) 試料採取量および滲出液量について：試料採取量および滲出液量の影響は Fig. 5 (省略会場掲示) に示すごとく試料採取量が大きくなる程滲出液単位容積当りの滲出石灰量は大きくなるが試料採取量に対する滲出石灰量割合は小となる。試料採取量が 0.1 g/l 程度にて最大滲出石灰量を示し試料採取量がそれ以上の場合は大なる変化なく殆ど不溶性残渣となる。従つて試料採取量は 0.1 g 以下、滲出液量は 1000 cc が適当と考えられる。なお Ca(OH)₂ 水溶液についての基礎実験の場合は完全に CO₂ を除去した蒸留水を使用したか塩基性平炉鋼滓についての基礎実験の場合は CO₂ を包含せるままの蒸留水を使用したため pH 値は補正值 (+) により補正した。

(iii) 珪酸定量法 (測嵩法) についての注意事項：珪酸定量法 (測嵩法) についての検討の詳細は別の機会に譲り当所で検討した要点について簡単に説明したい。

イ) 試料は 200 mesh 以下に粉砕し 0.1 g を 300cc ビーカーに秤取し少量の水にて潤ほし……試料が粉状でなければ珪酸は固形のまま脱水され珪酸量が低値になる。またこの際試料がビーカー底部に附着せぬよう注意もし附着した場合は硝子棒にて搗潰さなければならない。

ロ) 塩酸 5 cc を加え直ちに混酸 5 cc を追加……珪酸量 20% 以下の試料は加熱せずとも塩酸のみにて速やかに分解するが珪酸量 20% 以上の試料は塩酸のみにて

は難溶性なるゆえ低珪酸、高珪酸試料の場合共に塩酸の浸漬時間を一定とするため塩酸滴下後直ちに混酸を追加する。高珪酸の場合は塩酸のみにては難溶性なるゆえ少々浸漬時間が長くなつても珪酸の定量値には影響しないが低珪酸の場合は室温で塩酸のみにて速やかに分解するので塩酸の浸漬時間が長くなる程分離管内の珪酸嵩が高くなる。

ハ) 混酸 5 cc を追加……混酸としては H_2SO_4 2, HNO_3 2, H_2O 1 を使用する。

ニ) 加熱し硫酸白煙の発生を初めてより約 1 分加熱を続け熱源より降し……含水珪酸粒子の形状を規則的に求めるため熱源温度は常に一定であること(当所熱源温度は $350^\circ \pm 20^\circ C$)

ホ) 塩酸 5 cc にて抽出し……この場合塩酸を使用せず冷水で抽出してもよいが熱硫酸なるゆえ如何に注意しても爆音を発し突沸する。塩酸なればこの憂なくまた硫酸塩の早期溶解にも役立つ。

ヘ) 遠心分離機にて 3000 r.p.m. まで上げ 3000 r.p.m. になれば直ちに電源を切り……普通遠心分離分析法では 2000~3000 r.p.m. にて 1~2 分間回転分離し測嵩するがかくのごとき操作によれば何故か高珪酸と低珪酸の開きが少くなる。当社では瞬間 3000 r.p.m. として直ちに電源を切るにより良好な結果をえている。なお回転停止迄の時間を短縮するため分離管受の鉄製であつたのをアルミニウム製を別途製作し使用している。

ト) 停止後 10 秒以内に測嵩し……瞬間 3000 r.p.m. であるので沈でんの性質上回転停止後徐々に沈でんが膨脹して分離管内の沈でんが増加するがこの場合沈でん増加量は低珪酸、高珪酸を問はず一定している。沈でん膨脹現象は回転停止後約 10 秒より始まり約 3 分後に終了する。従つて膨脹現象の生起する直前に測嵩するようにしている。

iv) SiO_2 および pH 指数と CaO/SiO_2 との関係
 SiO_2 および pH 指数と CaO/SiO_2 との関係を Fig. 6 (省略会場掲示) に示した。図からこれ等の間には明瞭な関係が認められ SiO_2 および pH 指数が既知であれば CaO/SiO_2 を求めることができる。すなわち同一扇形領域内の点は ± 0.2 の誤差範囲内で同一塩基度を示し他の鋼滓化学組成には殆ど影響されないことが知られる。すなわち前章で説明するとき要領で SiO_2 含有量および pH 指数を求め Fig. 7 (省略会場掲示) に示すとき標準図を参照して塩基度を求めることができる。なお標準図が前記 Fig. 6 と若干相違するがこれは追加確認試験の結果訂正したものである。

III. 塩基性平炉鋼滓塩基度迅速測定方法

(pH および SiO_2 測定による)

以上の検討結果より塩基性平炉鋼滓塩基度迅速測定方法(pH および SiO_2 測定による)をつぎのごとく定めた。

1) 試料調整法 炉前で手杓にて採取せる熔滓を直径 20 mm, 長さ 30 mm の金型に鑄込みこれを分析室に圧送し自動粉砕機にて約 30 秒間に粉砕し 250 mesh 篩下を試料とした。

2) 浸出液 pH 測定法 前記調整試料 0.1 g を 1000 cc ビーカーに秤取し蒸留水註 1) 1000 cc を加え自動攪拌機 (200 r.p.m.) にて約 5 分間攪拌し直ちに pH メーターにて pH を測定する。

註 1) 蒸留水温度 $20 \sim 25^\circ C$, 当社の場合蒸留水 pH $5.4 \sim 5.6$ である。

3) 珪酸定量法 前記調整試料 0.1 g を 300 cc ビーカーに秤取し少量の水にて潤し塩酸 (比重 1.19) 約 5 cc を加え試料の大部分を分解する。(加熱せずとも殆ど溶解する。) これに混酸 ($H_2SO_4=2$, $HNO_3=2$, $H_2O=1$) 約 5 cc を加えて加熱し硫酸白煙の発生を始めてより約 1 分加熱を続ける。つぎに熱源より降し少時放冷し塩酸 (比重 1.19) 約 5 cc を加えビーカーの内壁を温湯で洗滌し硝子棒にて乾固物を十分に搗潰し温湯約 100 cc を加えて漸次煮沸し硫酸塩を完全に溶解する。これを Fig. 8 (省略会場掲示) に示すとき遠心分離管に移し一定時間註 2) 回転後沈でんせる珪酸の容積を測嵩する。

註 2) 約 30 秒にて遠心分離管回転速度が 3000 r.p.m. となり直ちに電源を切る。

4) 塩基度判定法 前記浸出液 pH 測定値および珪酸定量値より Fig. 7 から塩基度を判定する。

5) 分析操作所要時間

イ) 浸出液 pH 測定

操 作	所 要 時 間 (mn)
試 料 秤 取	1
攪 拌 測 定	5
pH 測 定	1
計	7

ロ) 珪酸定量法

操 作	所 要 時 間 (mn)	操 作	所 要 時 間 (mn)
試 料 秤 取	1	硫 酸 塩 分 解	1 ~ 2
試 料 分 解 及 び 混 酸 処 理	3	珪 酸 容 積 測 嵩	2
冷 却	1		
塩 酸 添 加 蒸 溜 水 に て ビ ー カ ー 内 壁 を 洗 滌 乾 固 物 す り つ ぶ し	1		
計		計	9 ~ 10

IV. 塩基性平炉鋼滓についての実測例

塩基性平炉鋼滓についての実測例を Table. 1 (省略 会場掲示) に示す。本表から本法が正確度および迅速性の両面で充分満足できることが判ろう。

V. 本測定法の特長

1) 測定所要時間が短縮される: 従来の迅速判定法による場合は測定所要時間が 15 分以上であるが本法による場合は 10 分以内である。

2) 個人誤差が少ない: 従来の迅速化学分析法による場合は MnO 含有量により Σ CaO% の測定値に個人誤差が多い。然るに本法による場合は殆ど個人誤差がない。

3) 分析費の節約ができる: 本法は試料粉碎装置, 自動攪拌装置, 特製遠心分離管および pH メーター等の設備を要するが pH 測定には何等薬品を使用せず蒸留水のみにてよい。また珪酸定量には若干の薬品を必要とするが従来の分析費の約 1/10 程度にてよい。

VI. 結 言

当社で“slag control”に全面的に応用している塩基性平炉鋼滓塩基度迅速測定方法 (pH および珪酸測定による) 決定の経緯を説明するとともに応用例, 特長等について説明した。(文献省略)

(117) 塩基性平炉鋼滓塩基度迅速測定法について (II)

(pH および珪酸測定による)

Rapid Determination Method of Basic Open-Hearth Slag Basicity. (II)

(By pH and SiO₂ Determination)

T. Shimose, et alii.

神戸製鋼所 製鉄部 松浦 実・小谷 鷹雄

〃 研究部 工〇下 瀬 高明

I. 緒 言

前報において塩基性平炉鋼滓塩基度迅速測定方法 (pH および珪酸測定による) の決定経緯および応用例について説明したが本報ではさらに塩基性平炉鋼滓の塩基度に関して指数および鋼滓化学組成と CaO/SiO₂ との関係を考察したので報告したい。

II. 塩基性平炉鋼滓塩基度に関する二三の考察

前報で説明したような pH および珪酸測定より塩基度を決定する方法についての考察を以下述べたい。

(i) CaO/SiO₂ と pH 指数との関係 W.O. Phillips, A. H. Jolly, Jr 両氏の実験結果によつても明

らかなるごとく pH 指数のみから CaO/SiO₂ を判定するには誤差がはなはだ大きく実際現場的に使用できない。Fig. 1 (省略) に示すごとく pH 指数が同一の場合 CaO/SiO₂ に 2.2~4.4 程度の偏倚が見られた。また CaO/SiO₂ が同一の場合 pH 指数に 11.1~11.6 程度の偏倚が見られる。

(ii) 鋼滓化学組成および pH 指数と CaO/SiO₂ との関係

1) CaO および pH 指数と CaO/SiO₂ との関係: CaO および pH 指数と CaO/SiO₂ との関係を Fig. 2 (省略) に示した。図からこれ等の間には明瞭な関係が認められないことが分る。

2) Σ Fe, FeO および pH 指数と CaO/SiO₂ との関係: Σ Fe, FeO および pH 指数と CaO/SiO₂ との関係を Fig. 3, 4 (省略) に示した。図からこれらの間には明瞭な関係が認められないことが分る。

3) MnO および pH 指数と CaO/SiO₂ との関係: MnO および pH 指数と CaO/SiO₂ との関係を Fig. 5 (省略) に示した。図からこれらの間には明瞭な関係が認められないことが分る。

4) SiO₂ および pH 指数と CaO/SiO₂ との関係: SiO₂ および pH 指数と CaO/SiO₂ との関係を前報 Fig. 6 に示した。図からこれらの間には明瞭な関係が認められ SiO₂ および pH 指数が既知であれば CaO/SiO₂ を求めることができる。すなわち同一扇形領域中の点は ± 0.2 の誤差範囲内で同一塩基度を示し他の鋼滓化学組成には殆ど影響されないことが知られる。すなわち前報で説明したごとき要領で SiO₂ 含有量および pH 指数を求め前報 Fig. 7 に示すような標準図を参照して塩基度を求めることができる。

(iii) 塩基性平炉鋼滓塩基度に関する二三の考察: 前章迄に前報で報告した塩基性平炉鋼滓塩基度迅速測定方法 (pH および珪酸測定による) の標準図決定根拠を説明したが本章では塩基性平炉鋼滓塩基度について本測定法に関連する二三の問題を考察し度い。塩基性平炉鋼滓の塩基度表示法には古来種々の形式がある。これ等の中から代表的なものを選び塩基性平炉鋼滓塩基度と浸出液の pH 指数との関連性を求めると共に pH 指数を決定する因子が何であるかについて述べ度い。

1) CaO/SiO₂ と pH 指数との関係: R. Back が提唱した CaO/SiO₂ は最も広く一般に使用されている塩基度表示法である。CaO/SiO₂ と pH 指数との関係は前掲の Fig. 1 に示す如く塩基度が低い場合は差程でないが塩基度が高い場合は誤差が甚だ大きく pH 指数が同