

(12) マンガン鉱石中アルミナ、ライムおよびマグネシア分析方法
(磁気水銀陰極電解分離法)

Determination of Alumina, Lime and Magnesia in Manganese Ores.
(By Mercury Cathode Electrolysis)

Y. Yoshino, et alius.

富士製鉄, 広畑製鉄所

○吉野 義則・宿谷 巖

I.

最近磁気水銀陰極電解法を用いて、鉄鋼並びに鉄鉱石の鉄を分離する方法が普及され、その合理的な分離法つまり塩類の影響、付着、操作等に有利な点が認識されたものに他ならない。筆者らはこの電解法を利用して、従来困難視されていたマンガンの分離を行い、その大部分を予め分離することにより、アルミナ、ライムおよびマグネシアを容易に定量する方法を検討し、従来法によると兎角長時間並びに再沈澱の繰返しなどを改善せんとした。

ライムおよびマグネシアは EDTA 容量法、アルミナはオキシド分離法によることにする。

II.

マンガンの電解分離に当つて、試料中のマンガンとほぼ同量の第1鉄(硫酸第1鉄アンモニウム; Mohr's 塩)を加えて電解槽に移し、電流 10~15A で電解を行う。電解中にマンガンが酸化されて過マンガン酸になれば電解効率をいちじるしく阻害するから硫酸ヒドラジン少量を必要の都度添加して過マンガン酸を還元すればよい。なお液温は 65°C 以下になるように流水冷却を要する。

暫時電解を続けて、初期添加の鉄が分離されたら、さらに第1鉄 (Mohr's 塩 1g) を追加し繰返し電解を実施する。そして、この2次添加の鉄が分離されてなお10mn 間電解を続けて所要の電解を終了する。実験の結果マンガン 40% 含有試料 0.5g について、15A で電解した場合初期電解約 20mn, 2次電解 30mn で残留マンガンがおよそ 10mg となった。なおこの方法で、鉄マンガン鉱石並びに Fe-Mn 等についてもマンガンをあらかじめ効果的に分離することが可能であった。

Table 1. Residual manganese.

Sample (0.5g)	Mohr's (g)		Residual Mn (g)	Electrolysis
	Initial addition	Secondary addition		
Mn ore from India (Fe 9%)	1	1	0.0057 0.0065	15A 50mn
Domestic Mn ore A (Fe 1.8%)	2	1	0.0139 0.0136	" "
" B (Fe 6.2%)	1	1	0.0039 0.0057	" "
" C (Fe 11%)	1	1	0.0121	"
" C (Fe 11%)	2*	1	0.0217* 0.0167	" "

Note: (*) Electrolysis efficiency was inferior due to excess of the Mohr's salt initially added.

III.

EDTA によりライムおよびマグネシアを定量する際に妨害となる残留マンガンの処置として、最近注目され出したシアン化カリウムによるマンガンシアン錯塩の生成を利用して抑制する方法並びに、従来から用いられて来た過硫酸アンモニウムによるマンガンの分離を実施することにした。なおマンガンシアン錯塩をあらかじめ陰イオン交換樹脂(IRA-410)を通して分離することも可能であった。しかしながら、直接シアン化カリウムを加えることにより、マンガンの影響がさけられればきわめて便利であることは言うまでもない。かゝる場合にその許容マンガン量はシアン化カリウム (20%) 15cc でおおよそ 15mg 程度を抑制することがすでに知られており、なお実験の結果もほぼ同様であった。

したがって、分液率 2/5 とした場合、EDTA でライムおよびマグネシアを定量する際残留マンガン 10mg とすれば、4mg となり充分許容せられるものである。

しかし、試料については、後に述べる方法中、酸不溶

Table 1. Method of analysis

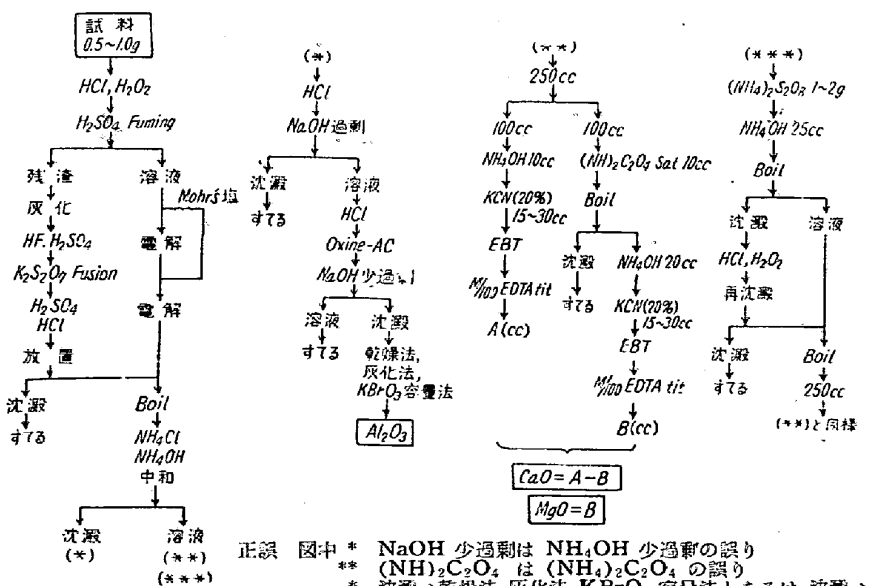


Table 2. Results of determination of Al₂O₃, CaO, MgO.

Specimen	Al ₂ O ₃ (%) recovered (Al-oxine cinder method)	Al ₂ O ₃ (%) analysed by JIS counsellors committee's Al-oxine-KBrO ₃ method	Determination by EDTA method		The hereto- fore method
			CaO (%)	MgO(%)	MgO (%)
Manganese dioxide (0.5 g)	1.18	1.0~1.2	0.31 0.32	0.28 0.31	—
Manganese car- bonate (%)	1.82 1.84	1.5~1.9	1.68 1.60	1.50 1.54	1.52 1.42
Manganese silicate (%)	1.88 1.70	1.6~1.8	1.59 1.67	0.94 0.36	1.02 0.86

Table 3. Result of determination of CaO, MgO.

Specimen	Process	Determination by EDTA method		The heretofore method	
		CaO (%)	MgO (%)	CaO (%)	MgO(%)
Domestic Mn ore (0.5 g)	Residual Mn is suppressed by KCN	1.99 2.16 1.92 2.21 2.22	1.82 1.68 1.65 1.75 1.66	2.14 2.16	1.62 1.75
	Residual Mn is separated by (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	2.02 2.15 2.11	1.83 1.72 1.80		

解残渣中にマンガンがかなり含有されるものがあり、かゝる場合、滴定時における残留マンガンが実質的に増加するので過硫酸アンモニウムによつて分離すれば安全である。

IV. 分析方法概要 (Table 1.)

V. 分析結果 (例)

本法によつてアルミナ、ライムおよびマグネシアを定量した結果を示せば Table 2, 3 のようである。

VI. 結 言

(1) マンガンの分離に磁気水銀陰極電解法を準用しあらかじめマンガンの大部分を分離することが出来た。

(2) この溶液よりアルミナ、EDTA によるライムおよびマグネシアの定量が可能である。

(3) 残留マンガンはシアン化カリウムによる抑制限度 (Mn 15mg以内) にあるが、さらに必要な場合は過硫酸アンモニウムによつて残留マンガンを完全に分離するのがよい。なお、過硫酸によつて、EBT が妨害されるようであれば L-アスコルビン酸を 0.3~0.5 g 添加すると効果的である。

(4) また、Mohr's 塩のブランクに注意し、なかには、補正を要するものがある。

(5) 本法の今後の問題として、電解によるマンガンの完全分離と、現在多小の不備を有するシアン化カリウムによるマンガンの抑制に代る最も完全な抑制方法の検討等であると考えられる。

(13) 燃焼法による塩基性鋼滓中の硫黄定量法について (I)

(高周波燃焼—EDTA 滴定法)

Determination of Sulphur in Basic Slag by Combustion Method (I)

(High Frequency Combustion-EDTA Titration Method)

Y. Yoneyama, et alius.

日本製鋼所、室蘭製作所

前川 静弥・〇米山 善夫

I. 結 言

塩基性平炉および電気炉の製鋼過程における鋼滓中の硫黄迅速分析は炉操業の一指針として重要であるが、現在学振迅速法として知られているのは測高法のみで精度の面に難点がある。燃焼容量法に関する報告も見受られるがその大部分は中和滴定法であり、塩基性鋼滓への適用は燃焼時に発生吸収される四弗化珪素のため、アルカリが消費されるので好ましくない。筆者らは鋼滓を助燃剤と共に高周波燃焼させ過酸化水素水に吸収させると短時間にかつ、化学量論的に硫黄を放出吸収出来ることを確認し、引き続き吸収した硫酸根を EDTA で間接定量する方法を案出した。本法は含弗鋼滓にも適用出来、かつ所要時間および精度をも満足し得る結果が得られる。また燃焼時の弗化カルシムの挙動についての実験結果および考察をも併せて報告する。