

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、現在多量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。

II. 基礎実験

1) 装置: 高周波燃焼装置…国際電気K.K製HFT II型
エレマ炉…JIS規格のもの

2) 助燃剤: 電解鉄 (20メツシュ), 錫, 酸化クロム

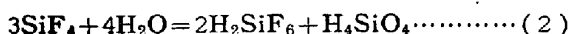
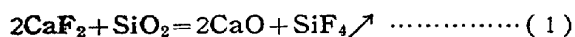
3) 試薬: N/50 塩化バリウム, N/50 塩化マグネシウム, N/100 硫酸, N/100 水酸化ナトリウム, N/50 EDTA (2Na 塩) 以上標準溶液, 緩衝溶液 (塩化アンモニウム 67.5g + アンモニヤ水 570ml を水で 1l にする.) EBT 指示薬 (EBT 0.5g + 塩酸ヒドロキシルアミン 3g をメタノールで 100ml にする) 以上の試薬は全部特級を使用した。

4) 高周波燃焼に関する実験

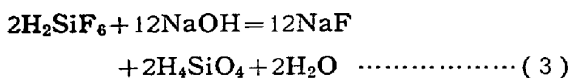
ルツボ型燃焼ボートに電解鉄, 試料, 錫, 酸化クロムの順に装入し, サルファークヤップを併用した。0.3% 過酸化水素水に吸収させた硫黄を水酸化ナトリウム標準液で滴定し, これから算出した値を「燃焼法による見掛け上の硫黄」とした。同一条件で操作した吸収液 3~4 個を併合して硫酸バリウムの沈澱を生成せしめ, 実際の硫黄吸収量を算出し, 前者との差を珪弗酸による値とした。燃焼条件を検討した結果, 試料採取量 0.2~0.3g 同調タツプ No. 2, 酸素流量 1.2~1.6 l/mn, 燃焼時間 3mn, 助燃剤の電解鉄は 1g が適当であつた。吸収液中の銅触媒の有無は吸収率に影響なかつた。以上の実験を 1400°C のエレマ炉について繰返したが, 高周波法に比してバラツキが多かつた。

5) 燃焼時における弗化カルシウムの挙動

弗化カルシウムは高温で珪酸と反応し四弗化珪素を生じ, 吸収液と反応して珪弗酸を生ずる。



こゝで H_4SiO_4 は中性化合物として存在し, 中性ではアルカリを消費せず珪弗酸のみが



となるので理論的には弗化カルシウム 1mol と水酸化ナトリウム 2mol とが当量関係となる。鋼滓中に含まれる弗化カルシウムの燃焼時の挙動を螢石粉末を添加した試料について燃焼容量法 (アルカリ滴定法) および同重量法の差から算出した。その結果を Fig. 1 に示す。

弗化カルシウムの増加と共に吸収珪弗酸も増加するがその割合は直線関係になく, 添加量が少なる程大である。

エレマ炉の方が高いのは, ボートとの接触が大なることおよび, 燃焼時間が長いためと考えられる。また, 硫

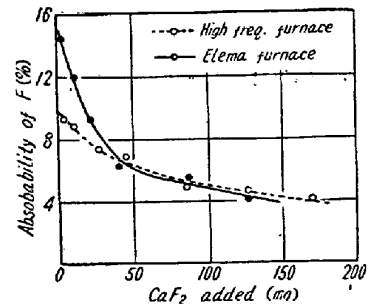


Fig. 1. Absorbability of fluorine in H_2O_2 aq.

黄の吸収率は弗化カルシウムの増加と共に減少する傾向にあつた。

6) EDTA による微量硫酸根の定量

上記理由によりアルカリ滴定法は含弗滓に対して不適當である。そこで一定量の塩化バリウム溶液を添加して硫酸バリウムを生成させ, 過剰のバリウムをマグネシウムの存在下で EBT を指示薬とし EDTA で滴定する方法を案出した。生成硫酸量が微量なるため, 稀薄溶液を調整し, 沈澱生成条件および滴定条件を決定した。極端に稀釈された場合 ($0.5\text{mg SO}_4^{2-}/100\text{ml}$ 以下) では沈澱は完成しなかつたが, $1\text{mg SO}_4^{2-}/100\text{ml}$ では N/50 塩化バリウム 15ml の添加により定量的に沈澱し, EDTA 消費量は理論値に等しかつた。過酸化水素, 弗素イオン, 珪酸ナトリウムはいずれも滴定を妨害しなかつた。硫酸バリウム沈澱の濾別は必ずしも必要としないが, 終点判定が容易になるので有利である。

III. 分析操作

純鉄 1g, 試料 0.3g, 錫 0.3g, 酸化クロム 0.03g の順にルツボ型ボートに入れ, 酸素流量 1.3l/mn, 同調タツプ No. 2 で発振燃焼させる。吸収液には 0.3% 過酸化水素水 50ml をピペットでとる。燃焼終了後, 導管内を水で洗い落とし, 吸収液と合せて 300ml エルレンマイヤーフラスコに移し, 1N 水酸化ナトリウム 1ml を加えしばらく加熱する。引続き 6N 塩酸 1ml を加え, 1mn 煮沸し, N/50 塩化バリウム 15ml をピペットで加え, 煮沸して硫酸バリウムの沈澱を完成させる。流水中で冷却し, グラスフィルター 3G4 で吸引濾過する。N/50 塩化マグネシウム溶液 5ml, 緩衝溶液 4ml および EBT 3 滴を加え, N/50 EDTA 標準溶液で滴定, 赤紫色から赤味の全くない青色になつた点を終点とする。別に試料を除いた場合の空試験を行い, EDTA 消費量の差から間接的に生成硫酸量を算出する。なお滴定時の液温, 液量, EBT の添加量は出来るだけ同一条件にするのが望ましい。

$$S (\%) = \frac{(A - B) \times f \times 0.032}{\text{試料採取量 (g)}}$$

Table 1. Analysis of sulphur in slags by EDTA method.

Type of specimens	No.	Contained CaF ₂ (%)	S. standard value (%)	Found S (%)			
				High frequency		Elema furnace	
Basic open hearth slag	1	tr	0.14	0.13, 0.14	0.14, 0.14		
	2	5.9	0.23	0.22, 0.22	—	—	—
	3	6.0	0.31	0.27 ₅ , 0.29 ₅ *	0.28, 0.29 ₅ *	0.29*, 0.27 ₅ *	0.27 ₅ *
Basic electric arc slag	4	6.4	0.25	0.22 ₅ , 0.43**	0.23, 0.44**	0.23, —	0.23
	5	—	0.46				
Cupola slag	6	tr	0.05	0.05, 0.10	0.05, 0.10	—	—
	7	tr	0.09	0.10, 0.17	0.10, 0.18	0.09, 0.16	0.09
	8	tr	0.17				0.17

where * sample weight; 0.20g, ** sample weight; 1.16g

ここで B = 空実験における N/50 EDTA (ml)

A = 実際試料を滴定した N/50 EDTA (ml)

IV. 実験結果

高周波燃焼—EDTA 滴定およびエレマ炉燃焼—EDTA 滴定を数種の試料について行なった。その結果を Table 1 に示す。

分析値はほぼ満足し得るもので、分析所要時間は20分前後であった。

V. 結 言

1) 従来のエレマ燃焼法のかわりに高周波燃焼法を鋼滓に適用し、その燃焼条件を決定した。

2) EDTA による微量硫酸根定量法を検討し、高周波燃焼—EDTA 滴定法による鋼滓中の硫黄定量法を案出した。

3) 分析所要時間は約 20mn, 再現性も良好であるが高硫黄含有滓および弗化カルシウムの多い試料では僅かに低値を与える。

(14) 硫黄迅速分析用陶磁器容量の硫黄含量と空焼の効果について

Studies on Sulphur Content of Porcelain Vessels for Rapid Analysis of Sulphur and Effectuality of Prefiring.

T. Tokuda.

大阪大学, 理博 徳 田 種 樹

I. 緒 言

鉄鋼中の硫黄迅速分析には、陶磁器製の燃焼管およびボートが用いられているが、これらの陶磁器製品は、原料および焼成の際の燃料が含む硫黄が混入しているのが

普通である。この硫黄による誤差を除くため、使用前に空焼を行なっているが、表面に附着している硫黄は空焼によつて除かれるであろうが、陶磁器の内部に存在する硫黄が、単なる空焼だけで完全に除かれるかどうかは疑問である。燃焼管は使用中に侵蝕されることがないので十分空焼して表面の硫黄を除いておけば、使用に差支えないがボートは試料鉄鋼中の硫黄分析の際、生じた酸化鉄のために非常に強く侵蝕されるので空焼して表面の硫黄を除いただけでは不十分であり、空焼後もなおボート内部に残っている硫黄について考慮する必要があると思われる。

II. 実験方法および試料

ボート中の硫黄を測定する際、燃焼管その他、装置の部分から誤差が生ずることをさけるため、ボートを入れないで燃焼管のみの空焼試験を行つた。その結果、陶磁器製燃焼管は皆硫黄を含んでおり誤差を生ずるので、熔融石英製燃焼管を用いた。また吸収液の P_H が酸素通気の際、少し変化する。これによる誤差を除くために、空実験用の燃焼管を併列して比較した。また硫黄の量が多い場合は、普通の中和滴定法を用いたが、硫黄の量が少ない場合は P_H の変化を利用して滴定した。

試料としては、市販されている分析用ボートを用いた。陶磁器質のものであつて、ムライト含量および気孔率は Table 1, Table 2 の通りである。

III. 実験結果および考察

試料ボートを酸素気流中で焼いた場合の揮発酸量は Table 3 の通りである。加熱時間とは、揮発酸が全く出なくなる迄に要する時間である。

つぎにこのように空焼したボートをさらに酸素気流中で長時間加熱して充分揮発酸を追出し、全く酸が出なくなつたことを確かめてから、これらの試料ボートを引出し