

小で、かつ収縮開始温度も高いので、当所の乾溜温度が上記外国コークス製造時のそれに較べて低いとは考えられない。問題は装入原料の特性の差異、特に強粘結炭に配合するいわゆる弱粘結炭級の石炭の性質が違ふところにあると推定された。したがつてこの違いを如何にして cover するか、今後ここに研究の重点を指向すべきであると思われた。

(3) 今回の研究結果ならびに当所に入荷する原料石炭の実情から考えて 1,500t. B.F. に使用するコークスの主要性状の基準をつぎの通りに定め、これに向つて研究を推進したいと考える。

Ash (%)	Crush strength (%)	Tumbler index 6 mm (%)	Reactivity (%)	Micro-strength (%)
11.5	94.0	70.0	30.0	40.0

文 献

- 1) 井田四郎外 3 名: 技研報告, 昭和 30 年受付研究第 84 号, 昭和 30 年 12 月
- 2) 井田四郎, 鎌田保: 技研報告, 実験研究第 21 号 (C 級), 昭和 27 年 8 月
- 3) 和田亀吉, 長谷場七郎: 欧米出張報告 (コークス関係) 昭和 31 年 5 月
- 4) 井田四郎: 技研報告, 受付研究, 238 号, 昭和 27 年 3 月
井田四郎: コークス分科会報告, 昭和 32 年 6 月 12 日

(49) 砂鉄およびチタン鉄鉱の分析法の研究 (II)

(リン, マンガン, ライムおよびマグネシアの定量)

Study on the Chemical Analysis of Sand Iron and Ilmenite (II)

(Determination of phosphorus, manganese, lime and magnesia)

S. Wakamatsu.

東都製鋼 若松茂雄

I. 緒 言

前回砂鉄およびチタン鉄鉱中の T. Fe, FeO, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, V₂O₅ および Cr₂O₃ の定量法について報告したが、今回は P₂O₅, MnO, CaO および MgO の定量法について報告する。

本研究では前回にも述べたように簡易迅速な操作で、しかも正確度のたかい結果の得られる分析法の確立を目的としている。そのために光度法その他新しい手法を用い、FeO を除き 1 つの試料から全成分を定量する方法を採つている。したがつて P₂O₅, MnO, CaO および MgO の定量も、前半の分析操作は T. Fe その他の定量の場合と同一である。

II. P₂O₅ の 定 量

砂鉄中の P₂O₅ は大体痕跡より 0.8% の範囲で含有されている。本法ではこれをモリブデン青法によつて光度定量するものである。

分析操作: 試料 0.5 g を Ni ルツボにはかりとり、Na₂O₂ 約 2 g を加えよく混和したのち、約 700°C で 2mm 溶融する。融塊を熱水約 40 ml で溶解し、ルツボを取りだしたのち約 2mm 煮沸する。この沈デンを含む溶液を分離管に入れ約 3000 回転で 2mm 遠心分離する。上澄液をビーカーに移し、分離管に NaOH 溶液 (4%) 40 ml を加えよくかきまぜたのち、ふたたび同じく遠心分離する。上澄液を主液に合せ、冷却後 200 ml メスフラスコに入れ、標線まで水を加える。(これより SiO₂, Al₂O₃, V₂O₅, Cr₂O₃ および P₂O₅ を光度法によつて定量する。) この溶液の 1 部 10~20 ml をビーカーに分取し、水を加えて液量を約 60 ml とする。フェノールフタレインを指示薬として H₂SO₄ (1+5) で中和し、さらにその過剰 8 ml を加える。(NH₄)₂Fe(SO₄)₂ 7 g を加え溶解したのち、(NH₄)₆Mo₇O₂₄ 溶液 (5%) 5 ml を加えよく振りまぜる。100 ml メスフラスコへ溶液を入れ、水を加えて液量を約 85 ml とする NaF 溶液 (5%) 10 ml および SnCl₂ 溶液 (5%) 0.1 ml を加え、さらに水を標線まで加える。よく振りまぜたのち、光電光度計を用い波長 660mμ における吸光度を測定しあらかじめ作製してある検量線より P₂O₅ 量をもとめる。

III. MnO の 定 量

砂鉄中 MnO は 1% 内外含有されているのが普通であるが、なかには 0.1% 程度の少ないものもあり、また 2% 近く含有されているものもあつて、その開きは相当大である。よつて光度法および容量法を併用して定量を行うこととした。

分析操作: P₂O₅ の定量のさいの操作における遠心分離後の分離管中の沈デンを H₂SO₄ (1+5) 30 ml で溶解する。冷却後溶液を 100 ml メスフラスコに入れ標線まで水を加える。(これより T. Fe, TiO₂, MnO, CaO および MgO を定量する。) この溶液の 1 部 10 ml を

300 ml 三角フラスコに分取し、これに混酸 (HNO₃ 10, H₂SO₄ 5, H₃PO₄ 7, H₂O 38) 30 ml, 水 80 ml および AgNO₃ 溶液 (0.5%) 10 ml を加えて加熱して煮沸するにいたらせる。これに (NH₄)₂S₂O₈ 溶液 (20%) 10 ml を加えて 1mn 煮沸し MnO₄⁻ とする。冷却後 Mn 量の多いときは NaCl 溶液 (1%) 10 ml を加えた後に NaAsO₂ 標準液で滴定する。Mn 量の少ないときは液量を正確に 150 ml としたのち、光電光度計を用い波長 530mμ における吸光度をはかり、あらかじめ作製してある検量線より MnO 量をもとめる。

IV. CaO の定量

CaO は普通 0.5~3% の範囲で含有されている。本法では試料の採取量が少ないので、この程度の含有量のもの光度定量法が利用できれば便利である。しかし Ca の光度定量法としてはムレキサイドによる直接法、モリブデン酸、リン酸、クロラニル酸などによる間接法など種々あるが、いずれも実用上問題があるので、ここでは EDTA 滴定法を応用することとした。

分析操作: MnO の定量に使用した試料溶液の 1 部、20~40 ml をビーカーに分取し、熱水 250 ml, NH₄Ac 溶液 (50%) 20 ml を加え、加熱して約 10mn 煮沸する。生成した Fe その他の沈澱をろ過し温水で洗浄する。ろ液および洗液を合せ、ふたたび加熱してほとんど煮沸するにいたつたとき、(NH₄)₂C₂O₄ 溶液 (飽和) 20 ml を加え、ひきつづき加熱して約 2mn 煮沸する。しばらく温所に静置して CaC₂O₄ の沈澱が沈降したのち吸引口過し水で 3~5 回洗浄する。(ろ液より MgO を定量する。) 沈澱はろ紙ごと 300 ml 三角フラスコに入れ、少量の HCl (1+1) で溶解し、クエン酸溶液 (10%) 10 ml を加える。NaOH 溶液 (1N) で中和しさらにその過剰を加えて pH を 11~12 に調節する。KCN 溶液 (5%) 10 ml を加え 80°C で約 2mn 加温したのち冷却する。ムレキサイド 0.1 g を指示薬として加え EDTA 標準液で滴定し、赤色より紫色に変化した点を終点とする。

Fe, Ti その他と Ca および Mg を分離するには一般に NH₄Cl および NH₄OH による方法が行われているが、この場合のように Fe, Ti が多く Ca, Mg の少ない場合は、この方法では数回分離を行わないと完全に分離できない。最近多く用いられている水銀陰極電解法も Ti が分離できず不適当である。著者の用いた NH₄Ac による方法によれば 1 回の分離で完全に分離でき、しかもろ過しやすい沈澱が得られ、ろ過操作も容易であるから、非常に好都合であつた。なお本法では Fe は完全

に除去する必要がないから、Fe が幾分もれてきても差支えない。

CaC₂O₄ の沈澱は H₂SO₄ で溶解し KMnO₄ 標準液で滴定する方法が従来広く用いられているが、本法の場合 Mn が溶液中に共存し 1 部 CaC₂O₄ とともに MnC₂O₄ として共沈しているから、KMnO₄ 滴定法は利用できない。EDTA 滴定法でも Mn は妨害となる。しかしこれは KCN で本法のように処理すると隠蔽することができる。Mn の隠蔽剤として知られているトリエタノールアミンは Mn の多い場合不完全で KCN によるほうが完全である。

V. MgO の定量

MgO は一般に 1~10% の範囲で含有されていて CaO よりも多いのが普通である。そこで CaO 分離後の溶液をさらに分液して EDTA 滴定法によつて定量した。なおこの方法は著者がさきに発表した塩基性鋼滓中の MgO 定量法を応用したものである。

分析操作: 前項の CaO 定量において CaC₂O₄ の沈澱をろ過したのちのろ液および洗液を 500 ml メスフ

Table 1. Analysis of sand iron.

Element	The author's method (%)	Another method of analysis (%)
Total Fe	55.53 55.55	55.57
FeO	29.87 29.84	29.90
SiO ₂	2.75 2.75	2.80
Al ₂ O ₃	1.47 1.44	1.45
MnO	1.24 1.26	1.23
CaO	1.00 1.05	1.10
MgO	3.17 3.17	3.15
P ₂ O ₅	0.035 0.039	0.038
V ₂ O ₅	0.40 0.41	0.39
Cr ₂ O ₃	0.00 0.00	0.00
TiO ₂	13.17 13.20	13.15

ラスコに入れ標線まで水を加える。その 50~100 ml を 500 ml 三角フラスコに分取し、 Fe^{3+} 溶液 (純鉄 1 g を $HNO_3 <1+1> 10 ml$ で分解し水を加えて 1 l としたもの) 5 ml および KCN 溶液 (5%) 10 ml を加え、さらに NH_4OH 水 (1+1) 10~15 ml を加え pH を約 10 に調節する。これにエリオクロムブラック T 溶液 (0.2%, メチルアルコールに溶解) 6 ml を加え、EDTA 標準液で滴定する。

この溶液中には Mn およびルツボより溶けこんだ Ni が共存しているが、Mn は Fe によつて、Ni は KCN によつてそれぞれ隠蔽される。また Fe は EBT と無色の錯塩をつくり、滴定の障害とはならない。

VI. 分析例

前回および今回報告した方法によつて得た実際試料の分析例を Table 1 に示す。試料は青森県下北地方のものを使用した。

(50) 溶鉱炉スラッグの塩基度

Basicity of Blast-Furnace Slags

K. Mori.

茨城大学工学部金属工学教室 森 一 美

I. 緒 言

溶鉱炉スラッグの基本をなすものは $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系、または $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ 系であるが、従来その塩基度としては CaO/SiO_2 が用いられており、 Al_2O_3 は度外視されていた。しばしば Al_2O_3 は両性酸化物であるといわれ、また実際にその両性的挙動を示すようないくつかの事実があるが、これについての深い研究は行なわれずまた塩基度の表示において Al_2O_3 をどのように取扱かつてよいか全く解決されていない。著者はさきに (昭和 32 年 4 月本会講演会で発表) スラッグ中の $Fe^{+++}/(Fe^{++}+Fe^{+++})$ が一定の酸素分圧下において、塩基度が大きくなるほど高い値を示す事実を利用して、塩基度の新しい定義を行ない、 Al_2O_3 と同じく両性酸化物である。 TiO_2 を含むスラッグの塩基度を決定し、さらに両性酸化物の挙動について理論的な基礎を与えることができた。本研究はこれと同一趣旨の研究を溶鉱炉スラッグについて行ない、その塩基度を決定しさらに Al_2O_3 の両性的挙動を考察したものである。

II. 実験方法

実験は一定の $CO-CO_2$ 混合ガスを $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系スラッグを 10~20% 添加した酸化鉄スラッグに反応させ、その平衡をもとめるものである。

CO ガスは濃硫酸に蟻酸を滴下して発生させ、また CO_2 ガスはキップの装置で大理石を塩酸で分解して発生させ、両者をそれぞれ洗滌後、ガス溜に溜める。炉はエレマ炉を使用し、測温は Pt-Pt-Rh 熱電対によつた。試料は約 1.5 g を 1cc の白金坩堝に入れ、これを白金線によつてセミジスターコールド質の燃焼管中に吊す。

実験は最初上記混合ガスを $CaCl_2, Cu (500^\circ C)$, P_2O_5 を通して炉外に流しておき、その間炉の温度を約 $1150^\circ C$ 附近まで上げる。ついで試料を入れ、燃焼管を閉じ、真空に引き、コックの切換により混合ガスを管内に導き、後迅速に温度を上げる。実験はすべて $1480^\circ C$ で $P_{CO_2}/P_{CO}=13.3$ の条件下で行なつた。100cc/mn の割合で混合ガスを流しつゝ約 3 時間保持した後、坩堝を下部の水冷容器におとし、試料を急冷凝固させる。試料を坩堝から取り出し、塩酸溶解、過マンガン酸カリ溶液滴定により全鉄と Fe^{++} を分析し、その差から Fe^{+++} をもとめた。

III. 塩基度の定義

化学分析によりもとめた Fe^{+++} と全鉄の比 $r = Fe^{+++}/(Fe^{++}+Fe^{+++})$ は添加スラッグは同じでも、その濃度によつて変化するから、塩基度の定義としては濃度に無関係なものをとる必要がある。スラッグの酸素イオンは各成分に共通なものと考えられるから、この添加スラッグの濃度としては陽イオンの Ionic fraction (C) をとり、つぎのような塩基度 (B) を定義した。

$$C = (Ca + Si + Al) / (Fe^{++} + Fe^{+++} + Ca + Si + Al)$$

$$B = 10(r - 0.4075) (1/C)$$

ただし、0.4075 は純酸化鉄の場合の r であり、10 とゆう数値は塩基度としての値が扱い易い大きさになるようにつけたものである。

IV. 結果および考察

Table 1 に $CaO-Al_2O_3$ 系および $SiO_2-Al_2O_3$ 系の塩基度を示し、Table 2 に $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系の塩基度を示す。

Table 1. Basicity of $CaO-Al_2O_3$ and $SiO_2-Al_2O_3$ slags.

Composition of slag added (mol %)			Basicity (B)
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
100	—	—	6.05
87.5	—	12.5	4.11
75	—	25	3.33
—	100	—	-6.31
—	87.5	12.5	-4.95
—	75	25	-2.69