

塩基性鋼滓中の金属鉄の定量*

(塩基性鋼滓の化学分析法の研究—VI)

若松茂雄**

Determination of Metallic Iron in Basic Slag.

(Study on chemical analysis of basic slag—VI)

Shigeo WAKAMATSU

Synopsis:

No satisfactory and reliable method for the determination of metallic iron in basic slag has been available. Although HgCl_2 method has found wide usage in the determination of metallic iron, no application to the determination of metallic iron in basic slag has been reported. As part of a program to develop chemical methods of analysis for basic slag, an investigation of the determination of metallic iron by EDTA titration technique was undertaken in the laboratory of Tôto Steel Mfg.-Co., Ltd.

In the recommended method, 0.5g of sample in 50 ml of ethyl alcohol solution, containing HgCl_2 of about 10 times of metallic iron, kept at 60°C for 20mn, to dissolve only metallic iron and leaving the iron oxides, CaO , etc. unattacked regardless of their ratios. Then the solution was filtered and washed with ethyl alcohol, and 10 ml of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (20%) solution, 2 ml of 1 to 1 HCl , and 100 ml of water were added to the filtrate. pH of the solution was adjusted to 2.0~2.5 with 50% of ammonium acetate solution and iron (III) was titrated at 40°C with a standard EDTA solution using tiron as an indicator. In this titration, Hg^{2+} did not interfere.

I. 緒 言

塩基性鋼滓中にはつねに若干の金属鉄を含有している。この金属鉄は鋼の精練中溶鋼の沸とう、かく拌などのため溶鋼の飛沫が鋼滓中に混入したものと、分析試料調製のさい鋼製乳鉢あるいは粉砕器より混入したものから成つていていると考えられる。金属鉄粉混入のまま分析すれば全鉄および酸化第一鉄量の過大な結果を得ることはいうまでもない。そこで従来分析試料の調製にあたって試料を粉砕したのち「標準フルイ 149 μ (100 メッシュ) を用いてふるいわけ、フルイを通過した粉末中に存在する金属鉄粉は磁石を用いて除去する。金属鉄粉分離操作は磁石に鉄粉の付着量が漸減して常に少量が付着する程度になつたときにやめる。」¹⁾と規定されている。しかし、この方法で金属鉄粉の除去を行なうと金属鉄とともに鋼滓中の酸化鉄も選択的に吸引されて、鋼滓の組成に変化をきたすことが、かねてから指摘されている²⁾。そして、その程度は鋼滓中の酸化鉄の組成、磁石の強度、吸引の方法などによつて差異を生じ一定でないことが認められている。したがつて、精密な分析を行なう必要がある場合は、磁石によつて金属鉄粉の分離を行なうことは適当でなく、別に鋼滓中の金属鉄を定量し、これを全鉄量から差引くことが必要である。さらに多量の金属鉄

を含有するとき、あるいは偏在するおそれのあるときは、金属鉄を分離定量したあとの残分から酸化鉄の定量を行なわなければならない。しかしながら、従来塩基性鋼滓中の金属鉄を簡単に定量する方法がないために、依然として磁石による分離が一般に行なわれているようである。また最近直接製鉄法の研究が進展するに伴ない、このスラッグ中の金属鉄の定量も必要となつてきた。よつて塩基性鋼滓中の金属鉄の簡易な定量法について検討し、塩化第二水銀のアルコール溶液で鋼滓中の金属鉄を溶解したのち、タイロンを指示薬として EDTA 標準液で滴定する方法を確立した。

II. 検 討

塩基性鋼滓中の金属鉄を従来の HgCl_2 法⁴⁾で定量すると、Table 1 に示すごとくいちじるしく低値を得ることは周知の事実であるが、これは塩基性鋼滓を HgCl_2 の水溶液で処理すると CaO その他塩基性物質が水に溶解溶液はアルカリ性となり、これによつて Fe^{2+} が $\text{Fe}(\text{OH})_2$ となり、さらに Hg^{2+} が OH^{1-} あるいは CO_2 の溶液中への溶解により生じた CO_3^{2-} (CO_2 雰囲気中

* 昭和35年10月本会講演大会にて発表

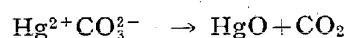
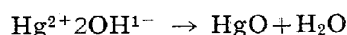
** 東都製鋼株式会社技術部 工博

Table 1. Analytical results of metallic iron with conventional HgCl₂ method.

Sample	Metallic Fe taken (mg)	Metallic Fe found (mg)
Basic O.H. slag* 1g Plus iron powder 0.1000g**	92.14	48.30 50.14 47.65

* SiO₂: 15.77%, CaO: 43.13%, Met. Fe: trace
** Met. Fe: 92.14%

で試料の分解を行なうため) のため、つぎのごとく HgO となり、これが Fe(OH)₂ を酸化して Fe(OH)₃ の沈殿を生成せしめるためと考えられる。



このために谷原³⁾ はアルコール中で鋼滓試料の磁選を行ない、磁石に付着した部分について従来の HgCl₂ 法で金属鉄を定量しているが、この方法では CaO その他塩基性物質を完全に分離することが困難で、CaO その他の影響によりなお低値を得る傾向が認められる。また小柳ら⁵⁾ はバッセー法によるセメント中の金属鉄を定量する方法として、試料を HgCl₂ のアルコール溶液中で処理し、金属鉄を溶解したのち、Fe²⁺ を KMnO₄ 溶液で酸化し、チオシアン酸塩を指示薬として Ti³⁺ 標準液で滴定する方法を提案しているが、Ti³⁺ 標準液の調製、保存が困難で実用性にとぼしい。

しかし、アルコールは HgCl₂ および FeCl₂ をよく溶かすが、遊離の CaO のほか Ca₃(PO₄)₂, CaS, CaSO₄, CaSiO₃ などにも作用せず、その他 MgO などの塩基性物質を溶解しない。したがって試料を HgCl₂ のアルコール溶液で処理すれば金属鉄のみを溶解し塩基性物質の妨害を防止することができる。よつて本法でも試料の分解は小柳らの方法を利用することとした。なお、最近渡辺⁶⁾ は HgCl₂ メタノール溶液を用いて金属マンガんと MnO の分別定量を行なっている。メタノールはアルコールより HgCl₂ に対する溶解度はやや大であるが、沸点が低いので本法の場合適当でない。

1. HgCl₂ の必要量

従来の HgCl₂ 法における水溶液の場合は、試料中の金属鉄の約 10 倍の HgCl₂ が必要である。本法のアルコール溶液の場合については不明であるので実験を行なった。

すなわち還元鉄粉 0.1g に HgCl₂ 0.5~1.5g を加え、以下後述の分析操作にしたがって処理し金属鉄を定量する。この結果は Table 2 に示すごとくで、従来法と同様 0.5g (約 5 倍) では不足で 1g (約 10 倍) 以上必

Table 2. Effect of amount of HgCl₂.

HgCl ₂ added (g)	Metallic Fe found* (mg)
0.5	83.84 87.68 } 86.53 88.07
1.0	95.57 95.53 } 95.56 95.57
1.5	95.55 95.54 } 95.54 95.52

* Iron powder taken: 0.1000g
Metallic Fe standard value: 95.55%

要とした。

なお、従来の方法の場合は口過洗浄のさい Fe²⁺ が空気酸化すると低値を得るから、CO₂ 雰囲気中で操作しなければならず不便であるが、本法では酸化しても影響がないから操作が容易である。

表示は省略したがこの実験の場合、アルコール 30 ml を使用しても Table 2 と同一結果が得られた。しかし実際の試料の場合、不溶解残分が相当量あり、アルコールの蒸発による損失もあるのでアルコールの使用量は 50 ml とした。

2. 加熱時間および温度

HgCl₂ アルコール溶液で鋼滓試料を分解するさい、小柳らは 50°C で 15mn 間加熱している。渡辺は金属マンガンの場合で本法とは条件が異なるが 60°C で 1h 加熱している。よつて適当な加熱時間および温度を知るためにつぎの実験を行なった。

すなわち還元鉄粉 0.1g に HgCl₂ 1g を加え、以下後述の分析操作にしたがって処理し金属鉄を定量する。ただし、加熱時間および温度をいろいろに変化させた。この結果は Table 3 に示すごとくで、60°C で 20mn 間加熱すれば、金属鉄の溶解は完全であつた。

しかし、この実験における還元鉄粉の粒度は 100 メッシュ以下である。60 メッシュ以下のものを、60°C で 20 mn 間加熱し、以下上記の実験と同様に処理して金属鉄を定量した結果、3 回の実験値の平均 92.95% であつた。試料の粒度は 100 メッシュ以下とすることが必要である。

3. Hg²⁺ 共存における EDTA による Fe の滴定

本法では以上検討してきた最適の条件で金属鉄を溶解したのち、これを口別してアルコールで洗浄後、EDTA 滴定法を応用し金属鉄を定量する。

Table 3. Effect of heating time and temperature.

Heating temp. (°C)	Heating time (mn)	Metallic Fe found* (%)
40	10	87.08
	20	89.70
	30	91.35
	60	94.88
50	10	91.19
	20	92.81
	30	94.20
	60	95.56
60	10	94.80
	20	95.56
	30	95.55
	60	95.57

* Iron powder taken: 0.1000g
Metallic Fe standard value: 95.55%

EDTA 滴定法による Fe の定量は、すでに各種の試料に対して広く利用されていて問題はない。しかし、本法では多量の Hg^{2+} が共存しているので、この Hg^{2+} の影響を検討する必要がある。よつてつぎの実験を行なった。

$FeSO_4$ 溶液をビーカーに採り、これにアルコール 50 ml, $HgCl_2$ 0.5~1g, $HCl(1+1)$ 2 ml, $(NH_4)_2S_2O_8$ 溶液 (20%) 10 ml および水 100 ml を加える。以下後述の分析操作と同様に処理し、タイロンを指示薬として 0.01M EDTA 標準液で滴定し Fe を定量する。この結果は Table 4 に示すごとく実験した範囲の Hg^{2+} の共存のもとでは理論値と一致した値が得られ、EDTA 滴定法を利用することが可能であることがたしかめられた。

Table 4. EDTA titration of Fe in presence of Hg^{2+} .

Fe added (mg)	$HgCl_2$ added (g)	EDTA used* (ml)	Fe found (mg)
0.50	0.5	0.90	0.50
		0.88	0.49
	1.0	0.89	0.50
		0.90	0.50
		0.90	0.50
1.50	0.5	2.67	1.49
		2.68	1.50
	1.0	2.69	1.50
		2.69	1.50
		2.69	1.50
3.00	0.5	5.37	3.00
		5.37	3.00
	1.0	5.36	2.99
		5.38	3.00
		5.38	3.00

* 0.01M EDTA 1 ml = 0.5585mg Fe

ただ、滴定を常温で行なうと反応がおそく EDTA を加えすぎる結果となり、高値を得る傾向がある。

Hg^{2+} のキレート生成定数 ($\log K=21.80$) は Fe^{3+} ($\log K=25.1$) のそれに近く、滴定の妨害となるように考えられるが、本法における pH 2 付近の溶液では Cl^- の共存により、 Hg^{2+} はこれと安定な錯塩を生成するために妨害とならないのであると思われる。しかし、EDTA 滴定法による Fe の定量の場合、従来一般に広く指示薬として用いられているサリチル酸あるいはスルホサリチル酸は、本法の場合終点の判別が困難になるので使用できなかった。本法で用いたタイロン* はそうした難点がなく終点の判別は比較的容易であつた。

なお酸性領域における Hg^{2+} の陰蔽剤としてチオセミカルバジドが知られているが、これは Fe^{3+} とも安定な錯塩 (紫カッ色) を生成するので、本法の場合使用できない。

4. 合成試料による金属鉄の定量

あらかじめ磁選して金属鉄を十分除去した塩基性電炉滓 1g に鉄粉 0.05~0.1g を加えた合成試料を乾燥した 300 ml 三角フラスコにとり、鉄粉 0.05g のときは $HgCl_2$ 0.5g, 鉄粉 0.1g のときは $HgCl_2$ 1g, およびアルコール 50 ml を加える。以下後述の分析操作にしたがつて処理し金属鉄を定量した。この結果は Table 5 に示したように金属鉄量に関係なく標準値と一致した値が得られ、CaO その他塩基性物質の妨害なく、本法によつて塩基性鋼滓中の金属鉄の定量の可能なことが認められた。

III. 分析操作および分析結果

以上の検討結果に基づき、塩基性鋼滓中の金属鉄の分

Table 5. Determination of metallic iron with $HgCl_2$ -alcohol method.

Sample	Metallic Fe taken (mg)	Metallic Fe found (mg)
Basic E.A.F slag* 1g- plus iron powder** 0.0500 g	47.78	47.79
		47.80
		47.77
Basic E.A.F slag* 1g plus iron powder** 0.1000 g	95.55	95.50
		95.55
		95.50

* SiO_2 : 18.30%, CaO: 61.42%, Met.Fe: trace

** Met.Fe: 95.55%

* チロンとも呼ばれ、化学名は Disodium 1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate でキレート滴定法における金属指示薬としてのほか、Ti および Fe の比色定量用試薬として知られている。

析操作をつぎのようにきめた。また、この方法によつて実際試料中の金属鉄を定量した結果、さらに、従来のように鋼滓試料の調製にさいし、磁石によつて金属鉄粉を除去した場合、どの程度鋼滓中の酸化鉄量に影響をおよぼすかについてしらべた結果を示す。

1. 試薬

アルコール：特級品を金属ナトリウムで脱水したのち蒸溜して使用した。

HgCl₂：特級

HCl(1+1)：特級

(NH₄)₂S₂O₈ 溶液 (20%)：1級

酢酸アンモニウム溶液 (50%)：1級

タイロン溶液 (2%)：ドータイト・タイロン 2g を水 100 ml に溶解する。

0.01M EDTA 標準液：エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム (2 水塩) 3.723 g を水 1 l に溶解する。力価は標準 CaCO₃ を用いて検定した。

2. 分析操作

試料 0.5 g を乾燥した 300 ml 三角フラスコにはかり取り、HgCl₂ を試料中の金属鉄量の約 10 倍量 (普通 50mg で十分) およびアルコール 50 ml を加える。よく混和したのち乾燥した CO₂ を通じながら約 60°C の湯浴中で約 20mn 間加熱して金属鉄を溶解する。この間かきまぜを行なうことが必要である。つぎに乾燥口紙を用いて吸引口過し、アルコールで 3 回洗浄する。口液および洗液を合せ、これに HCl 2 ml, (NH₄)₂S₂O₈ 溶液 10 ml および水 100 ml を加える。さらに酢酸アンモニウム溶液を加えて pH を 2.0~2.5 に調節する。pH の調節には pH メーターを使用する。タイロン溶液 1 ml を指示薬として加え、約 40°C に加熱したのち 0.01M EDTA 標準液で滴定し、溶液が青色から黄色に変つた点を終点として、つぎの式より金属鉄量を算出する。

$$\text{Met. Fe (\%)} =$$

$$\frac{0.01\text{M EDTA 標準液使用量 (ml)} \times 0.05585}{\text{試料 (g)}}$$

つぎに参考までに、ひきつづき FeO および Fe₂O₃ を定量する場合の操作法を示す。これは Hg 溶解除去の操作は村田ら⁷⁾の方法、EDTA 滴定の操作は著者⁹⁾の既報の方法によつたものである。

操作：前記の口紙上の残分を I₂ アルコール溶液 (4%) 約 30 ml でもとの三角フラスコ中に洗い移し、時々振

Table 6. Determination of metallic Fe in basic slags.

Sample	Sample taken (g)	HgCl ₂ added (g)	0.01M EDTA used (ml)*	Metallic Fe (%)
Basic O. H slag 1.	0.5000	0.05	1.60	0.18
			1.61	0.18
		0.50	1.65	0.18
			1.60	0.18
			1.63	0.18
Basic O. H slag 2.	0.5000	0.05	1.24	0.14
			1.17	0.13
		0.50	1.23	0.14
			1.19	0.13
			1.23	0.14
Basic O. H slag 3.	0.5000	0.05	0.62	0.07
			0.60	0.07
		0.50	0.65	0.07
			0.63	0.07
			0.65	0.07

* 0.01M EDTA 1 ml = 0.0005585g Fe

りまぜながら約 20mn 間 80~90°C で加熱する。冷却後口紙を用いて口過する。アルコールで洗浄して I₂ を完全に除去したのち水で洗浄してアルコールを除く。口紙上の残分を口紙ごととの三角フラスコに入れ、HCl 15 ml を加え CO₂ ガスを通じながら加熱分解し、ひきつづき加熱して液量を 5~10 ml とする。冷却後水 100 ml, サリチル酸アルコール溶液 (10%) 0.5 ml および酢酸アンモニウム溶液を加えて pH を 2.0 に調節する。よく振りまぜたのち EDTA 標準液で滴定し、Fe₂O₃ 量を求める。つぎに滴定後の溶液に (NH₄)₂S₂O₈ 溶液 10 ml を加えて Fe²⁺ を酸化したのち、ふたたび EDTA 標準液で滴定し FeO 量を求める。

3. 分析結果の再現性

塩基性平炉滓の試料を用いて、本法によつて金属鉄を定量し、再現性をしらべたが、Table 6 にみるように再現性は良好であつた。ただし、この場合試料の調製にあつて磁石による金属鉄粉の除去は行なつていない。また検討実験のさいは試料に鉄粉を使用した関係上 HgCl₂ を 0.5~1.0 g を使用したが、実際の試料中の金属鉄量は Table 6 にみるようにごく微量であり、それほど HgCl₂ を多量に必要としない。しかしあまり少量では他の共存成分が多いので、反応を妨害される懸念もある。よつて、この点についても検討したが、Table 6 にみるように HgCl₂ 0.5 g 使用した場合も、0.05 g 使用した場合も同一結果が得られた。

4. 磁石による金属鉄粉除去の酸化鉄量への影響

塩基性平炉の 10 溶解につき、1 溶解ごとに 1 コずつ鋼滓試料を採取した。試料の採取時期は各溶解ごとに異

Table 7. Effect of magnetic separation on sampling.

Sample No.	Before magnetic separation		Magnetic parts		Non magnetic parts
	Fe-oxide as Fe (%)	Met. Fe (%)	Fe-oxide as Fe (%)	Met. Fe (%)	Fe-oxide as Fe (%)
1	14.58	0.17	24.40	3.17	14.00
2	9.93	0.14	18.33	3.05	9.45
3	11.06	0.12	20.71	2.38	10.35
4	13.11	0.06	22.28	1.55	12.80
5	9.50	0.08	21.66	1.42	8.63
6	9.59	0.10	24.27	2.34	8.72
7	10.32	0.12	17.41	2.22	9.83
8	15.34	0.18	25.64	3.18	14.59
9	12.75	0.07	23.55	1.56	12.20
10	8.88	0.05	25.22	1.43	8.17

なるが、大体溶落および酸化期初期より4試料、マンガ
ン投入前より6試料を採取した。この10試料をそれぞ
れ鋼製乳鉢で粉碎し、全部を100メッシュのフルイを通
した。ただし溶落期の4試料中には明らかに金属鉄粒と
認められ、粉碎されずにフルイ上に残るものがあつたの
で、これは除外した。これの全試料に対する比率は2~
14%の範囲であつた。

フルイを通した鋼滓粉末は、それぞれ1試料につき約
50gとなるまで縮分し分析供試料とした。これより0.5
gずつをはかり取り、Ⅲ-2の分析操作ならびに参考と
してかかげた方法によつて、金属鉄および全酸化鉄を定
量した。つぎに残りの試料全量につき学振の規定りにし
たが、つて磁石(市販の馬蹄形磁石)を用いて金属鉄粉を
分離した。磁石に付着して分離された量は試料全量に対
し3.5~5.8%の範囲であつた。この磁感物中の金属鉄
および全酸化鉄を上記と同様の方法によつて定量した。
残りの不磁感物中には金属鉄はほとんど認められなかつ
たので、既報のEDTA滴定法⁹⁾を用いて全酸化鉄のみ
を定量した。これらの結果をまとめてTable 7に示す。

Table 7にみるように学振規定の方法で磁石によつ
て金属鉄を分離した試料では、分離前の原試料よりも、
実験した範囲で全酸化鉄量はFeとして0.3~0.87%程
度つねに低値を得ている。このことは磁感物中の全酸化
鉄量がいちじるしく多くなつてきていることからみて、明ら
かに金属鉄とともに酸化鉄の一部が選択的に磁石によつ
て吸引されていることを物語るものである。

これは緒言にも述べたように、すでに指摘されてい
るとおりであるが、従来は塩基性鋼滓中の金属鉄を正確に
定量する方法が知られていなかったがために、定性的な
実験をもととして推定していた。今回本法を確立するこ
とによつて、定量的にこれを確認することができた。

IV. 結 言

塩基性鋼滓の化学分析法について研究し、すでに第1
報より第5報まで報告^{8)~12)}した。本第6報では最終報
告として溶鋼の飛沫、あるいは試料調製に当つて鋼製乳
鉢から混入する金属鉄の定量法について述べた。

塩基性鋼滓中の金属鉄をHgCl₂法その他従来から知
られている方法で定量すると、いちじるしく低値を得る
ことが認められていたが、直接簡易正確に定量する方
法がなかつた。とくに微量の場合はほとんど不可能であ
つた。今回著者は試料をHgCl₂アルコール溶液で溶解後
EDTA滴定で定量する方法を創案し、塩基性鋼滓中の
微量の金属鉄をも精度よく定量することに成功した。さ
らに参考として金属鉄を溶解分離後の残分から酸化第一
鉄および酸化第二鉄を引つづき定量する方法を示した。

また、従来鋼滓試料の調製にさいし、試料に混入して
いる金属鉄粉を磁石を用いて吸引除去しているが、この
ようにして除鉄操作を行なうと、金属鉄とともに酸化鉄
の一部も選択的に吸引され、鋼滓の組成に変化をきたす
ことが指摘されている。しかし、これも金属鉄の定量が
困難であつたがために、変化の程度は定性的にしか把握
することができなかつた。著者は本定量法を利用してこ
の点についても実験を行ない、磁石による選別の影響を
定量的に確認することができた。(昭和35年11月寄稿)

文 献

- 1) 学振編: 鉄鋼迅速分析法 (1956), p. 11 (丸善)
- 2) 細田: 学振報告 19 委 2394 (1951)
- 3) 谷原: 学振報告 19 委 4098 (1956)
- 4) 学振編: 鉄鋼迅速分析法 (1956), p. 428 (丸善)
- 5) 小柳, 須藤, 出沢: 日本窯業協会誌, 48 (1940), p. 317
- 6) 渡辺: 日本金属学会誌, 24 (1960), p. 217
- 7) 村田, 笠岡: 分析化学, 7 (1958), p. 50
- 8) 若松: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 717
- 9) 若松: 同 上, 45 (1959), p. 808
- 10) 若松: 同 上, 45 (1959), p. 1164
- 11) 若松: 同 上, 46 (1960), p. 492
- 12) 若松: 同 上, 46 (1960), p. 769