

論 文

UDC 669.1.046.584.2 : 543.257 : 621.317.32

熔融硝酸カリウム中におけるスラグの中和電位差滴定*

吉 森 孝 良**・平 手 直 之***

Potentiometric Acid-base Titration of Slags in Molten Potassium Nitrate

Takayoshi YOSHIMORI and Naoyuki HIRATE

Synopsis:

Several slags were potentiometrically titrated in molten potassium nitrate. The sample was allowed to react with a definite amount of potassium dichromate in the melt at 400°C, and then the excess dichromate was titrated back with the weighed portions of potassium carbonate. An antimony rod was used as the indicator electrode, and a Pt/Pt(II) couple in a eutectic mixture of LiCl-KCl as the reference electrode. The potential break through the end-point was 0.2—0.3 V, and reproducible results could be obtained for each slag sample. The amounts of the acid consumed by the slags were compared with the basicities of the samples, which were calculated from various methods. Almost linear relationship could be obtained between the amounts of the acid required and the following basicities based on the chemical analyses of the samples; they are lime-silica ratio, V-ratio, basicity ratio, the basicity by KERLIE and the basicity by MORI.

(Received Apr. 28, 1971)

1. 緒 言

一般に熔融スラグの塩基度は化学分析法を始め、発光分光分析法やケイ光X線分析法などによつて、スラグ中の各種酸化物を分析し、その結果から塩基性成分と酸性成分の比を計算して得られている。このような塩基度は常温における元素分析の結果にもとづいており、熔融スラグの塩基度をそのままの状態を実験的に求めるという試みはあまりないように思われる。

熔融塩中の酸塩基平衡は酸素イオンの活量を尺度にすべきであり、この基礎にたつて熱力学的な考察から導かれたスラグの塩基度の表示法はいくつか報告されている^{1)~5)}。それらについては松下⁶⁾のまとめもあるので省略するが、要するに熔融塩の塩基度の尺度としては、酸素イオンの活量を測定し、その値を利用するのが最も適当と思われる。しかし、水溶液中においてもpHを測定する以外に、中和滴定法などによつて酸や塩基の濃度を知ることは、試料の酸や塩基の強さを知り、またそれらの解離定数などを測定する上で重要である。これと同様に、スラグの酸性ないし塩基性成分の量を、滴定法によつて求めるのも、一応意義のあることと思われる。

最近熔融塩中で各種の酸または塩基を中和滴定する試みがなされ、比較的低温においてではあるが、それら酸または塩基の強度の比較なども行なわれている⁷⁾。著者

ら⁸⁾もさきに金属指示電極を用いて、硝酸カリウム熔融塩中で中和電位差滴定を行ない、アンチモン電極がこの場合の指示電極として有効であることを認めた。そこでこの結果を用いて、スラグを熔融塩中にとかしてこれを中和滴定し、試料スラグの酸消費量と、各種の計算方法による塩基度との関係について検討し、一応の結果を得たので報告する。

2. 実 験

2.1 装置ならびに試薬

滴定装置はさきに著者らの用いた装置⁹⁾をやや改良し、Fig. 1 に示したものを使用した。

熔融塩の温度は千野製作所製 E-550 型発振式自動調節温度計を用いて、400±1°C 以内に保つた。

参照極は塩化リチウムと塩化カリウムの共晶混合物に、約 M/100 くらいの濃度になるように乾燥塩化白金を加え、これをルツボ中で熔融し脱水する。熔融物は冷却後粉碎し、内径 8 mm, 肉厚 1 mm のパイレックスガラス製管の一端を封じたものに入れ、ふたたび加熱熔融したのち白金線をそう入し、上端をコルク栓で封じて使

* 昭和45年10月講演大会にて発表

昭和46年4月28日受付

** 東京理科大学工学部 工博

*** 東京理科大学工学部

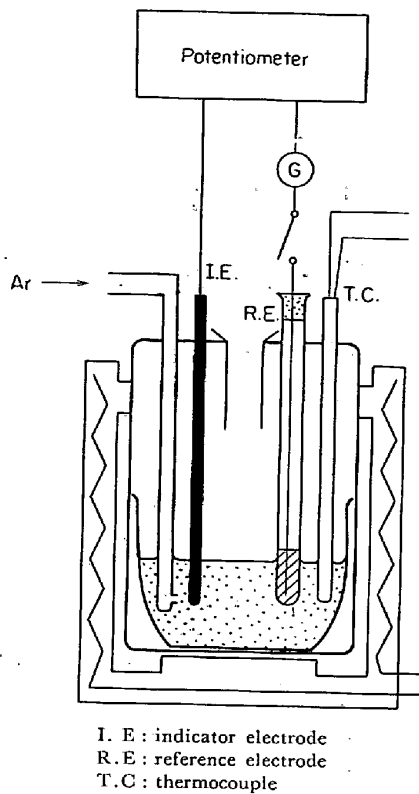


Fig. 1. Apparatus.

用する。この電極は約3回程度まで使用できた。

指示電極は99.9%以上の純度のアンチモンを電気炉で熔融し、金型に鑄造して径約6mm、長さ約25cmの棒状にして使用した。起電力の測定は実習用電位差計により、また検流計は電流感度 $1 \times 10^{-7} \text{A}$ のものをを用いた。

試薬はすべて特級品を 110°C で乾燥して使用し、とくに精製は行なわなかつた。

2.2 試料

試料は、塩基度のことなる10種類のステンレス転炉滓、4種類の塩基性平炉滓、および各1種類の高炉滓ならびに電炉滓である。これらの試料はメノウ乳鉢でよくすりつぶし、200メッシュ以下にしたのち 110°C で乾燥して使用した。組成はTable 1に示したとおりであった。

2.3 実験操作

磁製ルツボに硝酸カリウム100gを取り、これをFig. 1の石英ガラス容器に入れ電気炉で 400°C に加熱熔融する。これに一定量の試料スラグを加え、じゅうぶんかきまぜる。この混合熔融物中に乾燥アルゴンを通気して、両電極間の電位差を測定する。電位差安定後(約60minを要する)、一定過剰量の重クロム酸カリウムを加えてスラグと反応させ、電位差安定後(約30~60minを要する)、重クロム酸カリウムの過剰残留部を、あらかじめ少量ずつはかりとつておいた炭酸カリウムを加えて滴定した。この滴定において、炭酸カリウム添加後電極間の電位差の安定に要する時間は、終点前においては約5min、終点后においては約30minを必要とした。添加のたびに両電極間の電位差を測定して、電位差と滴定剤の添加量との関係から滴定曲線をえがく。終点までに要した滴定剤の量と、加えた重クロム酸カリウムと当量の炭酸カリウムの量との差から、スラグを中和するのに要した重クロム酸カリウムの量を求める。結果の再現性をよくするためには、試料採取量ならびに重クロム酸カリウム添加量などの条件は一連の実験では一定にしておく必要がある。ここでは試料採取量は $500 \pm 1 \text{mg}$ とし、重クロム酸カリウム添加量は、ステンレス転炉滓に

Table 1. Chemical composition of the sample slags (wt%).

Sample	T. Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	P ₂ O ₅	
Slags of basic converter for stainless steel	1	19.5	9.2	2.4	5.3	41.7	5.3	2.5
	2	18.5	8.4	2.2	5.5	44.4	6.2	2.1
	3	20.8	12.3	2.4	6.3	35.7	6.2	3.2
	4	22.2	12.6	2.6	7.0	36.2	8.8	3.1
	5	18.4	10.1	2.3	6.5	41.4	7.0	2.8
	6	16.2	15.7	1.2	7.7	38.6	6.3	3.3
	7	15.2	14.9	1.9	7.0	39.9	7.6	4.4
	8	11.6	16.3	2.2	6.8	46.2	6.9	2.7
	9	23.0	10.7	1.3	7.8	39.1	6.3	3.1
	10	20.9	9.3	2.0	6.1	42.9	5.7	2.6
Basic open-hearth slags	1	17.9	14.0	2.6	8.9	33.8	8.2	5.1
	2	21.4	9.2	2.5	4.0	39.8	11.5	3.4
	3	15.5	15.9	2.6	8.4	37.4	7.8	5.2
	4	16.5	11.7	2.3	6.0	43.8	8.7	3.5
Blast furnace slag	0.4	32.3	14.8	1.0	39.4	7.5	0.0	
Electric arc furnace slag	0.6	30.1	4.4	0.7	52.3	8.2	0.0	

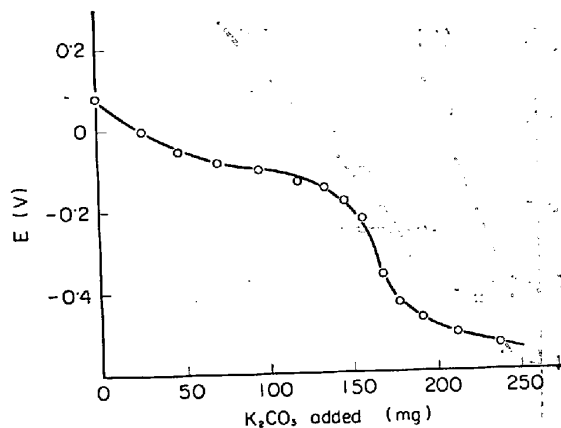


Fig. 2. Potentiometric titration curve.
Sample : Basic converter slag No 3,
500.7mg taken K₂Cr₂O₇, 500.5mg
added.

については 500±1mg, 酸消費量の少ない塩基性平炉滓, 高炉滓ならびに電炉滓については, 200±1mg とした。

3. 実験結果と考察

3.1 滴定結果

以上の方法で重クロム酸カリウムの過剰残留部を, 炭酸カリウムで滴定したときの滴定曲線の一例は, Fig. 2 に示したとおりである。すべての試料スラグについて滴定終点における電位降下は 0.2~0.3V もあり, じゅうぶん再現性のある結果が得られた。

各種のスラグについての酸消費量は Table 2 に示した通りであつた。

た。3~5 回の滴定値のバラツキは比較的小さく, とくに塩基性平炉滓, 高炉滓ならびに電炉滓の滴定値は非常によく一致した。ステンレス転炉滓の滴定値のバラツキが他の結果に比較してやや大きいものがあるが, この原因としては Table 1 で分析していない成分 (Cr₂O₃ など) が影響しているかもしれない。なお本滴定法において誤差の原因として考えられるものは, 秤量誤差のほか試料の溶融塩へのとけ込みの不完全さや, 高温における重クロム酸カリウムの溶媒との反応⁹⁾ などがある。前者の誤差は融解後指示極の電位がじゅうぶん安定してから滴定にとりかかるようにし, また後者の誤差に対しては, 全滴定に要する時間などの実験条件をできるだけ一定にして, それらの原因によるバラツキを軽減するように努力した。

3.2 酸消費量と慣用のスラグ塩基度との関係

慣用の 4 種のスラグ塩基度と, スラグ 1g と反応した重クロム酸カリウムの量との関係を表わしたものが Fig. 3 である。塩基度はそれぞれ (a) lime-silica ratio, (b) basicity ratio, (c) V-ratio, (d) acid-base ratio と呼ばれているものである¹⁰⁾。それぞれの塩基度についてステンレス転炉滓は比較的よい直線性を示している。

とくに basicity ratio は回帰直線からのバラツキは最も小さく相関関係がよいと言えそうである。また V-ratio も比較的相関関係がよく, これらの塩基度のように P₂O₅ を考慮している塩基度がよい結果を得た。その反対に回帰直線からのバラツキが最も大きいものは acid-base ratio であつた。

Table 2. Amounts of the acid consumed by the slags.

Sample	Number of experiment	Amounts of K ₂ Cr ₂ O ₇ reacted with 1g of slag (g)			Basicity CaO (wt %)/SiO ₂ (wt %)	
		max.	min.	mean		
Slags of basic converter for stainless steel	1	4	0.5818	0.5578	0.5688	4.55
	2	4	0.7252	0.6539	0.6890	5.27
	3	4	0.3010	0.2524	0.2852	2.90
	4	5	0.3630	0.3044	0.3353	2.88
	5	5	0.5655	0.4922	0.5274	4.12
	6	5	0.2762	0.2385	0.2548	2.47
	7	3	0.3086	0.2868	0.2948	2.68
	8	4	0.4722	0.3496	0.4218	2.84
	9	5	0.4386	0.4046	0.4138	3.65
	10	5	0.6986	0.6630	0.6850	4.61
Basic open-hearth slags	1	3	0.1018	0.0934	0.0981	2.41
	2	3	0.2896	0.2740	0.2794	4.35
	3	3	0.1158	0.1067	0.1116	2.36
	4	3	0.2918	0.2853	0.2879	3.74
Blast furnace slag		5	0.0962	0.0719	0.0875	1.22
Electric arc furnace slag		3	0.1340	0.1306	0.1320	1.74

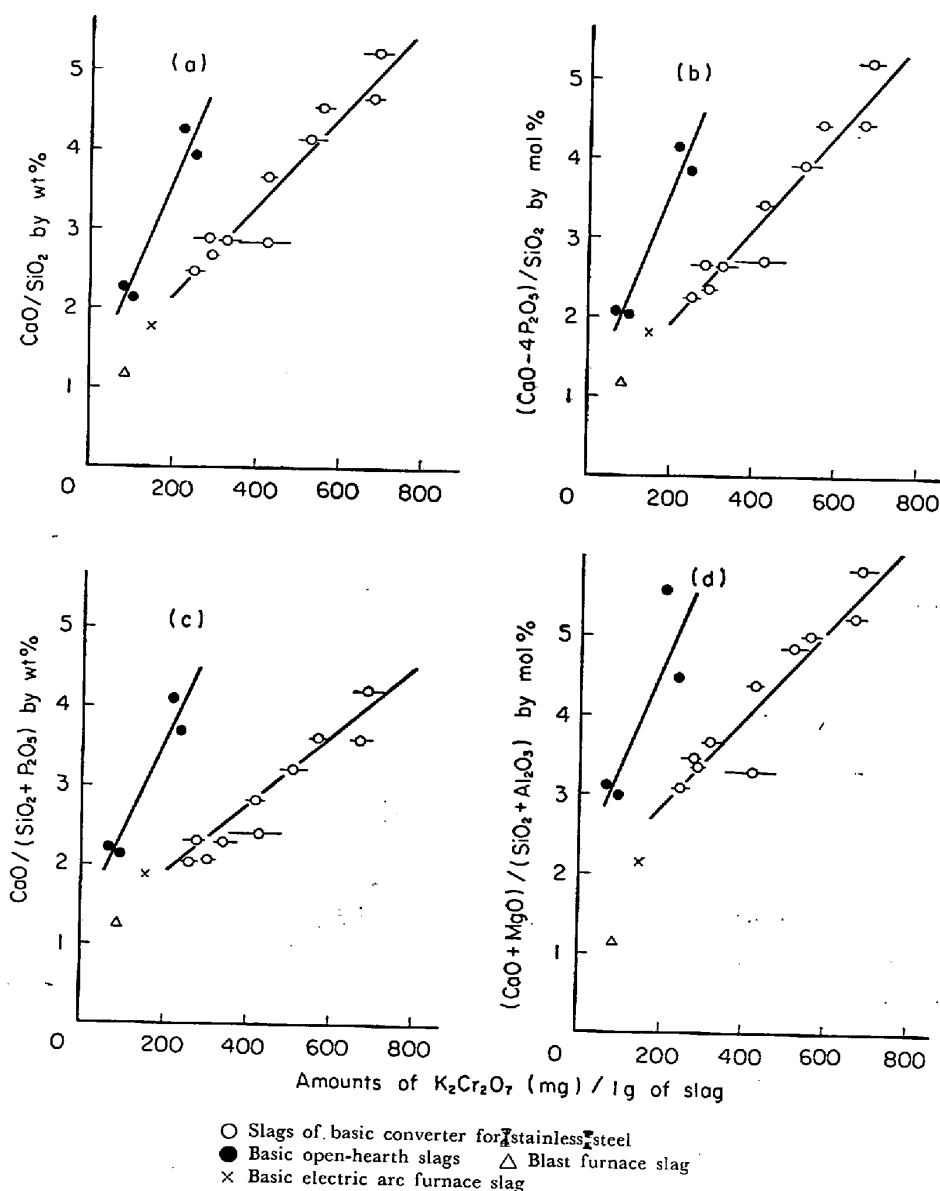


Fig. 3. Relation between basicity and amounts of $K_2Cr_2O_7$ reacted with 1 g of slag.

塩基性平炉滓は比較的よい直線性を示しているが、試料スラグの種類が少ないので確実な結論は出せない。しかしやはり P_2O_5 を考慮している basicity ratio ならびに V-ratio が回帰直線からのバラツキが小であるといえるようである。なお、この直線はさきの転炉滓の直線とはかけはなれているが、これは添加した重クロム酸カリウムの量がこの場合は 200mg と少なく、実験条件がちがうことが原因の一つであると考えられる。このような実験条件を変えたときの差や試料の種類によるちがいについては、今後さらに検討する予定である。

高炉滓ならびに電炉滓は、試料スラグが 1 種ずつであったため、一応の参考として示した。

3.3 酸消費量と新しいスラグ塩基度との関係

(a) excess base²⁾, (b) 石灰当量³⁾, (c) ケイ酸当

量⁴⁾ならびに (d) 森による塩基度⁵⁾などの値と、本実験で得たスラグ 1g と反応した重クロム酸カリウムの量との関係を表わしたものが Fig. 4 である。

CHIPMAN ら²⁾は酸素イオン活量はスラグの脱硫能力との間に非常によい相関関係があり、これを表わすのに excess base という考えを提案した。本実験において得られた結果とこの塩基度との間には一応の相関関係が認められるが、回帰直線からのバラツキは大であり他の各種の計算法による塩基度についての関係よりもすぐれているとは認め難い。

KERLIE の提案による石灰当量³⁾とスラグの酸消費量との間の関係はかなりよい直線性を示しており、回帰直線からのバラツキは小であった。

HERASYMENKO によるケイ酸当量⁴⁾と、スラグの酸消

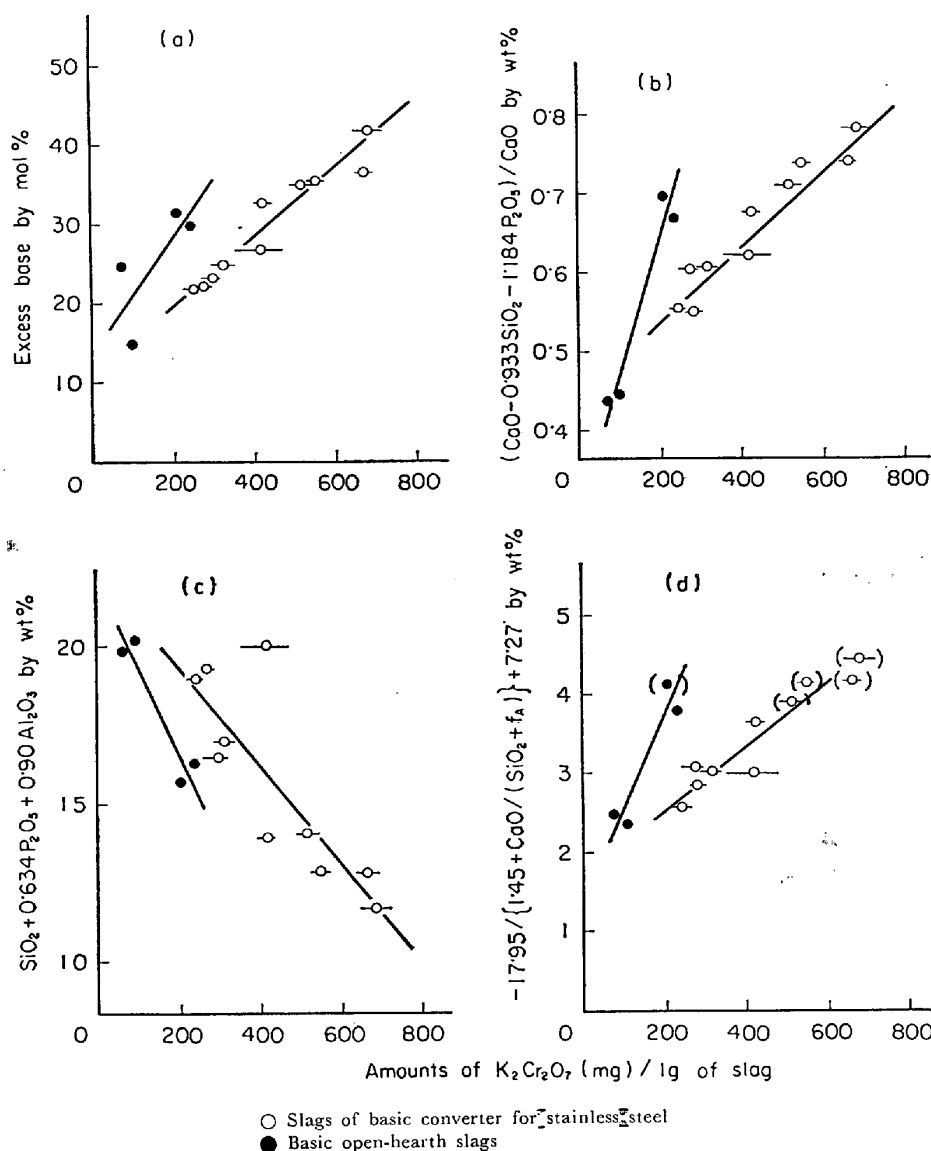


Fig. 4. Relation between newly defined basicity and amounts of $K_2Cr_2O_7$ reacted with 1 g of slag.

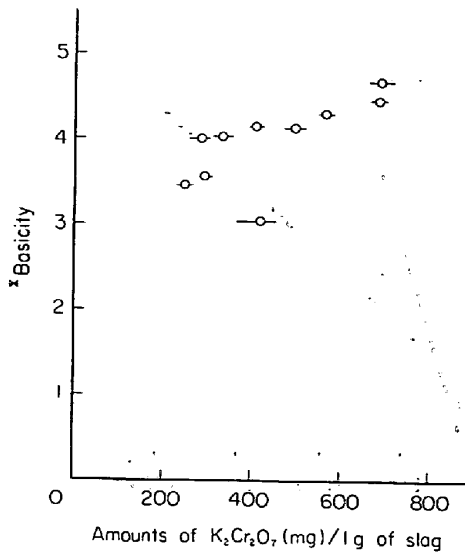
費量との間の関係は比較的よい直線性を示しているが、回帰直線からのバラツキは大であった。

森による塩基度⁵⁾は両性酸化物について考慮したものであり、これは適用範囲が $CaO/SiO_2=1/3\sim 4$, $Al_2O_3=0\sim 35\%$ である。Fig. 4 (d) において、 f_A はアルミナを考慮して得られる値であり、ここでは森によつて求められた実験式にならつて $f_A = [-1 / \{0.089 + (CaO/SiO_2)\} + 0.955] \cdot \{-0.0103(Al_2O_3) + 0.810\}$ とした。したがつてこの適用範囲外の試料スラグについての結果はカッコに入れたもの、すなわちステンレス転炉滓4種と塩基性平炉滓1種であつた。その他の試料スラグにおいては Al_2O_3 の分析値は1~3%でありすべて適用範囲内にあつた。この塩基度に対するスラグの酸消費量との関係は比較的よい直線性を示しているといえそうである

が、低塩基度の、より多種のスラグについて滴定を行なえば相関関係はよりはつきりすると思われる。

3.4 塩基度迅速測定法(学振)との比較

学振編の分析書¹¹⁾には塩基度を迅速に測定するため、試料スラグ中のアルカリ成分を水に溶出し、その溶液のpHを測定して、別にケイ酸を定量した結果で補正を加えてスラグの塩基度を求める方法が記されている。そこでこの方法によつて得た塩基度と、2.3でのべた本滴定法による酸の消費量との関係を Fig. 5 に示した。もちろん本法では電位差滴定法を採用しており迅速法としての立場から比較しようというものではないが、将来より迅速に滴定しうような方法が開発できれば、塩基度の迅速測定法として利用できるのではないかと考え、参考までに示した。



(* Basicity obtained by the measurement of pH in aqueous solution)

Fig. 5. Relation between basicity and amounts of $K_2Cr_2O_7$ reacted with 1 g of slag.

4. 結 言

熔融硝酸カリウム中でスラグを中和滴定した結果はかなりよい再現性を示したので、この滴定値と各種の表示法による試料スラグの塩基度とを比較した。その結果、いわゆる basicity ratio, V-ratio, 石灰当量ならびに森による塩基度は、中和滴定によつて得られた酸の消費量と、かなりよい相関関係にあることを示した。

本研究のような試みは、さらに高温において適用してゆけば、スラグの active な酸化物の量を求めるばかりでなく、熔融スラグの塩基度を考える上で重要な、酸-塩基の強弱や、緩衝作用などを考察するためにも役立つのではないかと考えている。

終わりに本研究の試料をいただいた、元八幡製鉄東京研究所の神森大彦氏および同所河島磯志氏に厚く御礼を申し上げます。

文 献

- 1) 松下, 森, 山本: 鉄と鋼, 36 (1950), p. 587
- 2) J. CHIPMAN and N. J. GRANT: J. Metals, 5 (1953), p. 1089
- 3) W. L. KERLIE: JISI, (No 1) 9 (1951)
- 4) P. HERASYMENKO and G. E. SPEIGHT: JISI, (No 12) 289 (1950)
- 5) 森: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 466
- 6) 松下, 森: 東京大学生産技術研究所報告, 3 (1953), p. 72
- 7) A. M. SHAMS EL DIN, and A. A. A. GERGES: Proceedings of the First Australian Conference of Electrochemistry, (1955), p. 562 [Pergamon Press]
- 8) 吉森, 大矢, 柏木, 伊藤: 電化, 36 (1968), p. 467
- 9) A. M. SHAMS EL DIN, and A. A. EL HASARY: J. Electroanal. Chem., 9 (1965), p. 349
- 10) 後藤, 松下: 電化, 35 (1967), p. 514
- 11) 日本学術振興会: 鉄鋼迅速分析法 (続), (1966), p. 365, [丸善株式会社]