

## 論 文

UDC 669.1.046.584.2 : 543.257.5

## 溶融塩中における定電圧電流法によるスラグの中和滴定\*

— ステンレス鋼スラグの塩基度の測定 —

吉 森 孝 良\*\*・山 崎 正 信\*\*\*

## Biamperometric Acid-Base Titration of Slags in Molten Salts

— Basicity Measurements of the Slags of Stainless Steel —

Takayoshi YOSHIMORI and Masanobu YAMAZAKI

## Synopsis:

Several slags were titrated biamperometrically by the following two methods. First, the sample slags were allowed to react with potassium dichromate in molten potassium nitrate at 400°C, and then the excess parts of the dichromate were titrated back with the sticks of the nitrate containing potassium carbonate in definite concentration. Secondly, the samples were allowed to react with vanadium pentoxide in the eutectic mixture of lithium, potassium, and sodium sulfates at 650°C, and the excess parts of the pentoxide were titrated back with the weighed portions of the carbonate. Well defined titration curves could be obtained, indicating the reversible electrode reaction of the acids (the dichromate and the pentoxide).

The results of these titrations were enough reproducible. The amounts of the acids consumed by the sample slags were compared with the basicity indexes of each slags which were calculated from various methods based on the composition obtained by chemical analyses. Almost linear relationship could be obtained by both methods between the amounts of the acids consumed and the following basicity indexes; they are basicity ratio, V-ratio, the basicity by GRANT and CHIPMAN, the basicity by KERLIE and that by MORI. These conclusions are nearly the same as those of the previous report.

## 1. 緒 言

溶融硝酸塩中にスラグを溶解し、溶出した塩基性物質を重クロム酸カリウムと反応させたとき、数種の計算法によるスラグの塩基度と重クロム酸カリウム消費量との間に、かなりの比例関係が得られることはすでに報告した<sup>1)</sup>。しかしそこでは電位差滴定法を採用していたので、滴定には長時間を要し、かつ参照極に関する装置上の問題がおきやすかつた。

いうまでもなく電位差滴定法は、たとえば非水溶媒滴定で試みられているように、半量中和点 (half neutralization point) の比較から酸や塩基の強弱の比較が可能である<sup>2)</sup>、などの点で理論的解析には有利であるが、迅速法として考えたときは適当とはいえず、本研究のような試行錯誤的に研究を進める必要がある場合には必ずし

も便利ではない。そこで先に LITEANU が試みた<sup>3)</sup>棒状の滴定剤を利用するとともに、さきに著者が電流-電位曲線から滴定曲線の解析を行なった定電圧電流滴定法<sup>4)</sup>をこのスラグの滴定にも応用し、実験の能率化をはかつた。また同時に、スラグの作用温度に少しでも近づけるため、溶融硫酸塩系の溶媒を用い、滴定温度を従来の 400°C から 650°C に上昇させ、滴定剤には五酸化バナジウムを用いる方法を試み、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 Fig. 1 に示したとおりで前報<sup>4)</sup>で使用したものとほぼ同じである。

溶融塩中には水分除去と攪拌のため、乾燥アルゴンを

\* 昭和48年11月本会講演大会にて発表 昭和50年8月7日受付 (Received Aug. 7, 1975)

\*\* 東京理科大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Science University of Tokyo, 1-3 Kagurazaka Shinjuku Tokyo 162)

\*\*\* 東京理科大学工学部 (現 (株)新潟鉄工所) (Science University of Tokyo)

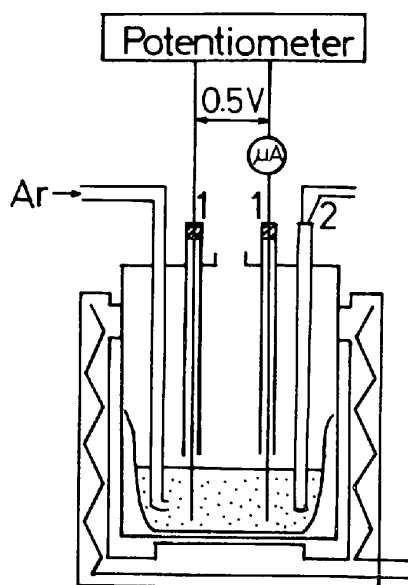


Fig. 1. Bipotentiometric titration apparatus.  
1: platinum electrodes  
2: thermocouple

100 ml/min の流速で通した。電流計はフルスケール 100 $\mu$ A の 1.0 級マイクロアンペア計である。双指示極の白金線は、径約 0.5 mm、長さ約 30 cm のもので、先端を溶融塩中に約 2 cm そう入した。またこの線を固定させるため、溶融塩中に浸らない部分は、内径約 3 mm のパイレックスガラス製管で支えた。

試薬はすべて特級品を用いた。五酸化バナジウムおよび炭酸カリウムは 110°C で 3hr 乾燥して用いた。

炭酸カリウム滴定棒の作製は次のとおりである。すなわち 400°C の硝酸カリウム溶媒中に炭酸カリウムを溶解しガラス管に吸い上げ、冷却後ガラス管から取り出し長さ 5 mm 程度に細分した。

### 2.2 試料

試料は塩基度の異なる 7 種のステンレス転炉滓を用いた。これらの試料は炭化物製乳鉢で粉砕後、さらに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 で乾燥して用いた。それらの組成は Table 1 に示した。

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

Sample	T. Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Slags of basic converter for stainless steel	1	20.8	12.3	2.4	6.3	35.7	6.2	3.2
	2	22.2	12.6	2.6	7.0	36.2	8.8	3.1
	3	18.4	10.1	2.3	6.5	41.4	7.0	2.8
	4	16.2	15.7	1.2	7.7	38.6	6.3	3.3
	5	15.2	14.9	1.9	7.0	39.9	7.6	4.4
	6	11.6	16.3	2.2	6.8	46.2	6.9	2.7
	7	23.0	10.7	1.3	7.8	39.1	6.3	3.1

### 2.3 実験方法

炭酸カリウム棒の標定：硝酸カリウム 100 g を磁製ルツボにとり、これを電気炉で 400°C に加熱し溶融する。乾燥アルゴンを通しながら 2 本の白金電極を溶融塩中にそう入し、両極間に 500 mV の電圧を加えて約 45 min 間放置する。これにあらかじめ作製した炭酸カリウム棒の適当量をはかりとつて加える。指示電流値が安定した後（約 30 min 間を要した）、少量づつはかり取つておいた重クロム酸カリウムを加えてそのたびに電流値を測定し、電流値と滴定剤の添加量との関係から滴定曲線をえがく。重クロム酸カリウムの消費量から炭酸カリウム棒の濃度を検定する。

試料スラグの滴定は、両極間の加電圧を 500 mV に設定し約 45 min 間放置するまでは前と同様に操作したのち、試料スラグ 500 $\pm$ 1 mg を精秤して加え、じゆうぶんかきませる。約 60 min 間放置後重クロム酸カリウム 500 $\pm$ 1 mg を精秤して加え、スラグと反応させる。指示電流値安定後（約 30 min 後）、少量づつはかりとつておいた検定済みの炭酸カリウム棒（9.88 wt%）を加えてゆき、そのたびに電流値を測定する。炭酸カリウム棒添加後指示電流値は数分間で安定した。電流値と滴定剤の添加量との関係の滴定曲線をえがき、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、終点までに要した炭酸カリウム量との差から、スラグを中和するに要した重クロム酸カリウムの量を求める。

溶融硫酸塩中の滴定：溶融塩温度 650°C のときは硫酸リチウム 78 wt%，硫酸カリウム 13.5 wt%，硫酸ナトリウム 8.5 wt% の混合物 100 g をアルミナ質ルツボにとり、電気炉で 400°C に約 4hr 加熱してじゆうぶん乾燥させたのち、さらに 650°C に加熱して溶融した。硫酸塩中の酸化物の影響を除くため<sup>5)</sup>、これにピロ硫酸カリウム数 mg を加えた。Fig. 1 のように装置を組み、アルゴンを通し、白金電極間に 500 mV の電圧を加える。約 45 min 間放置後、五酸化バナジウム 300 $\pm$ 1 mg を加え約 30 min 間放置して完全に溶融する。指示回路の電流値が安定したのち、少量づつはかりとつておいた炭酸カリウムを加えてゆき、そのたびに電流値を測定する。電流値と滴定剤の添加量との関係から滴定曲線をえがく。炭酸カリウム添加後指示電流値は 15~25 min 間で安定した。

試料スラグの滴定は、両極間の加電圧を 500 mV に設定し、約 45 min 間放置するまでは前と同様に操作したのち、試料スラグ 100 $\pm$ 1 mg を加え、かきませながら約 30 min 間放置した。つぎに五酸化バナジウム 300 $\pm$ 1 mg を加えてスラグと反応させ、指示電流値が安定したのち

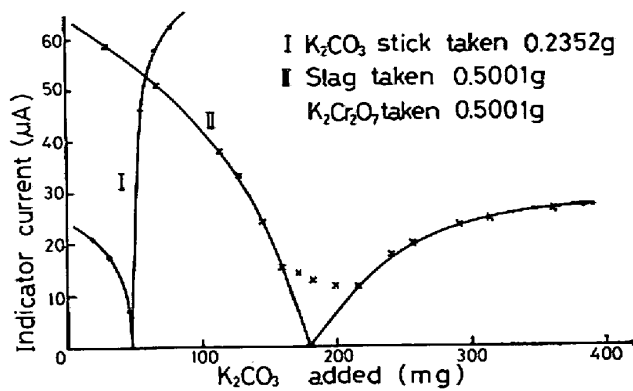


Fig. 2. Biamperometric titration curves in molten nitrate at 400°C.

Table 2. Titrations of potassium dichromate in molten potassium nitrate at 400°C.

K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> stick taken (mg)	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> reacted (mg)	wt% of K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> stick
181.2	38.0	9.85
235.2	49.6	9.91
245.0	52.2	9.88
		Av. 9.88

Table 3. Amounts of K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> consumed by the slags.

Sample	Number of expt.	Amounts of K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> reacted with 1g of slag (mg)			Basicity CaO wt%/SiO <sub>2</sub> wt%	
		min.	max.	mean		
Slags of basic converter	1	3	170.7	178.7	175.9	2.90
	2	4	201.4	220.7	208.8	2.88
for stainless steel	3	3	313.3	365.3	337.9	4.12
	4	3	204.6	220.1	213.1	2.47
	6	3	205.7	251.1	226.2	2.84
7	5	247.2	353.6	291.4	3.65	

(約 30 min 間を要した), 少量づつはかりとつておいた炭酸カリウムで前と同じ方法で滴定した. 加えた五酸化バナジウムと当量の炭酸カリウムの量と, 終点までに要した炭酸カリウムの量の差から, スラグに消費された五酸化バナジウムの量を求めた.

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 溶融硝酸塩(400°C)中で炭酸カリウム滴定棒を用いたときの滴定曲線と滴定結果

2.3 の方法で 400°C 溶融硝酸塩中で, 重クロム酸カリウムを用いて, 炭酸カリウム棒を滴定したときの滴定曲線の一例は Fig. 2 の曲線 I に示した. このように当量点において電流は大きく変化し, 終点検出は容易で

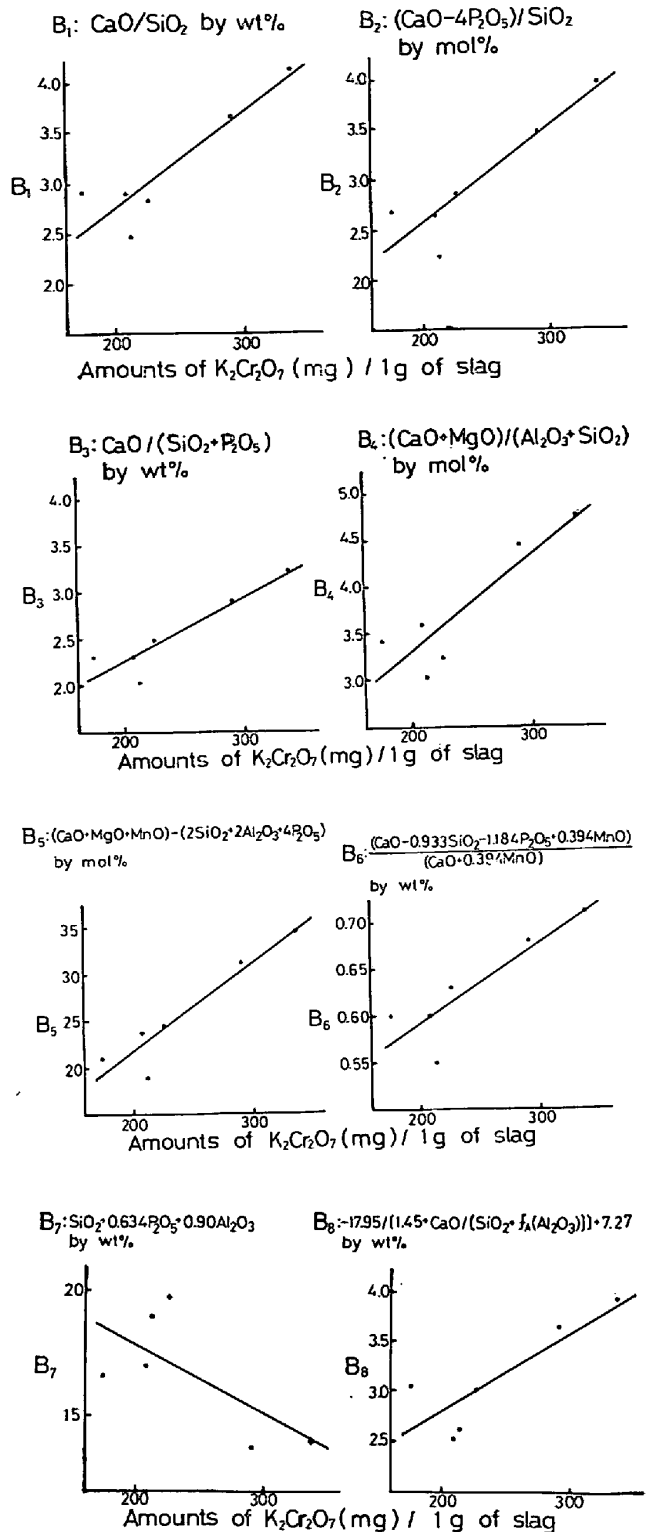


Fig. 3. Relation between basicity and amounts of K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> reacted with 1g of slag.

Table 2 に示す程度の炭酸カリウムの濃度について, 再現性のある滴定結果が迅速に得られた.

試料スラグを滴定したときの滴定曲線の一例は Fig. 2 の曲線 II に示した. このように当量点において電流は大

Table 4. Titrations of vanadium pentoxide with potassium carbonate in molten sulfates at 650°C.

V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> taken (g)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> found (g)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mol ratio
0.2999	0.2980	1.307
0.2992	0.3020	1.328
0.2998	0.3010	1.322
0.3002	0.3000	1.315
0.3002	0.2930	1.284
0.2997	0.2980	1.308
0.3008	0.3020	1.321
0.3005	0.2920	1.279
0.3010	0.3010	1.316
0.3003	0.2960	1.297
Av.		1.308

大きく変化し、終点検出は迅速かつ容易であつた。本滴定法によつて Table 1 の 6 種のスラグについて、それぞれ 3~5 回滴定したときのスラグの酸の消費量を Table 3 に示した。

つぎに各種計算方法による各スラグの塩基度と、スラグ 1 g と反応した重クロム酸カリウムの量との関係を Fig. 3 に示した。

この結果から B<sub>2</sub>: basicity ratio, B<sub>3</sub>: V-ratio, B<sub>5</sub>: excess base が回帰直線からのバラツキは小さくかなりよい相関関係を示すことがわかる。すなわちこれらの塩基度のように P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を考慮した計算方法によつた場合がよい結果を得た。これらの結論はすでに吉森および平手<sup>7)</sup>が得た結果<sup>7)</sup>と類似している。

### 3.2 溶融硫酸塩(650°C)中での滴定曲線と滴定結果

2.3 の方法で五酸化バナジウムを炭酸カリウムで滴定したときの滴定曲線の一例は Fig. 4 の曲線 I に示した。当量点において電流は大きく変化し、終点検出は容易で Table 4 に示す程度の再現性で炭酸カリウムと五酸化バナジウムのモル比が得られた。この滴定曲線の形状からいうと、五酸化バナジウムのこの系での電極反応は、重クロム酸イオンと同様に<sup>4)</sup>かなり可逆的と考えてよいようである。

つぎにこの滴定で五酸化バナジウムと炭酸カリウムとの当量関係を考えてみる。K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系の平衡状態図についてはすでに F. HOLZBERG<sup>6)</sup>が熱分析法や X 線分析法を用いた研究結果を報告している。それによると K<sub>2</sub>O のモル%が増すに従い種々のモル比(K<sub>2</sub>O/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1/4, 1, 16/9, 2, 3) の化合物を形成するという。また SHAMS<sup>ら</sup><sup>7,8)</sup>は溶融塩化物中や溶融硝酸塩中においてメタバナジン酸ナトリウムと過酸化ナトリウムとの中和反応や五酸化バナジウムと溶融硝酸カリウムとの反応などについて電位差滴定を行なつている。著者らの研究は

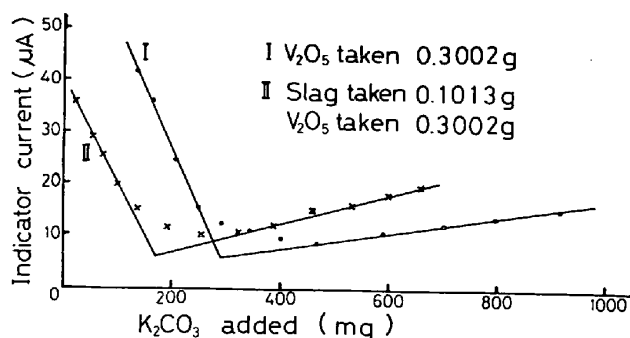


Fig. 4. Biamperometric titration curves in molten sulfates at 650°C.

SHAMS<sup>ら</sup>とは多少条件がちがつており、ここで得られた K<sub>2</sub>O/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1.3 の比は K<sub>8</sub>V<sub>6</sub>O<sub>19</sub> に近い値である。もし V<sub>6</sub>O<sub>19</sub><sup>8-</sup> イオンとすれば 6 個連続した正四面体の構造が考えられる。しかしより正確には K<sub>7.8</sub>V<sub>6</sub>O<sub>19</sub> となるから正四面体が 1 つ少ない K<sub>7</sub>V<sub>5</sub>O<sub>16</sub> すなわち V<sub>5</sub>O<sub>16</sub><sup>7-</sup> イオンが共存しているということも考えられないではない。しかし実際にはかなり高温で融体が塩基性に近付いたとき、さほど大きなイオンが存在するとは考えにくく、より単純に K<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(V<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>イオン) と KVO<sub>3</sub> (正四面体が正方形につながつた V<sub>4</sub>O<sub>12</sub><sup>4-</sup>イオン) との混合物が生成しているとした方がより妥当な推定のように思われる。

本滴定においても五酸化バナジウムを溶融硫酸塩中に添加した際、それがすぐに溶解せず、ルツボの回りに付着することがあるので、アルゴン導入管を利用してよくかきまぜる必要がある。また秤量回数が多く秤量誤差が大きくなるおそれがあるので注意を要する。

試料スラグを滴定したときの滴定曲線の一例は Fig. 4 の曲線 II に示したとおりで、当量点付近において電流は大きく変化し終点検出は容易であつた。

本滴定において Table 1 の 7 種のスラグをそれぞれ 4 回ずつ滴定したときのスラグの酸の消費量を Table 5 に示した。この結果から前と同様に、各種計算方法による塩基度とスラグ 0.1 g と反応した五酸化バナジウムの

Table 5. Amounts of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> consumed by the slags.

Sample	Number of expt.	Amounts of V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> reacted with 0.1 g of slag (mg)			Basicity CaO wt%/SiO <sub>2</sub> wt%	
		min.	max.	mean		
Slags of basic converter for stainless steel	1	4	95.3	121.1	108.9	2.90
	2	4	97.7	106.4	101.0	2.88
	3	4	132.5	147.1	140.4	4.12
	4	4	91.7	96.7	94.8	2.47
	5	4	101.8	106.3	104.2	2.68
	6	4	124.1	134.0	128.1	2.84
	7	4	148.2	155.4	152.8	3.65

量との関係を求めると Fig. 5 のとおりである。

この結果  $B_2$ : basicity ratio,  $B_3$ : V-ratio,  $B_5$ : excess base,  $B_6$ : 石灰当量,  $B_8$ : 森による塩基度は回帰直線からのバラツキも小さかつた。しかし  $B_1$ : lime-silica ratio,  $B_4$ : acid-base ratio は比例関係はあまりよくなく、

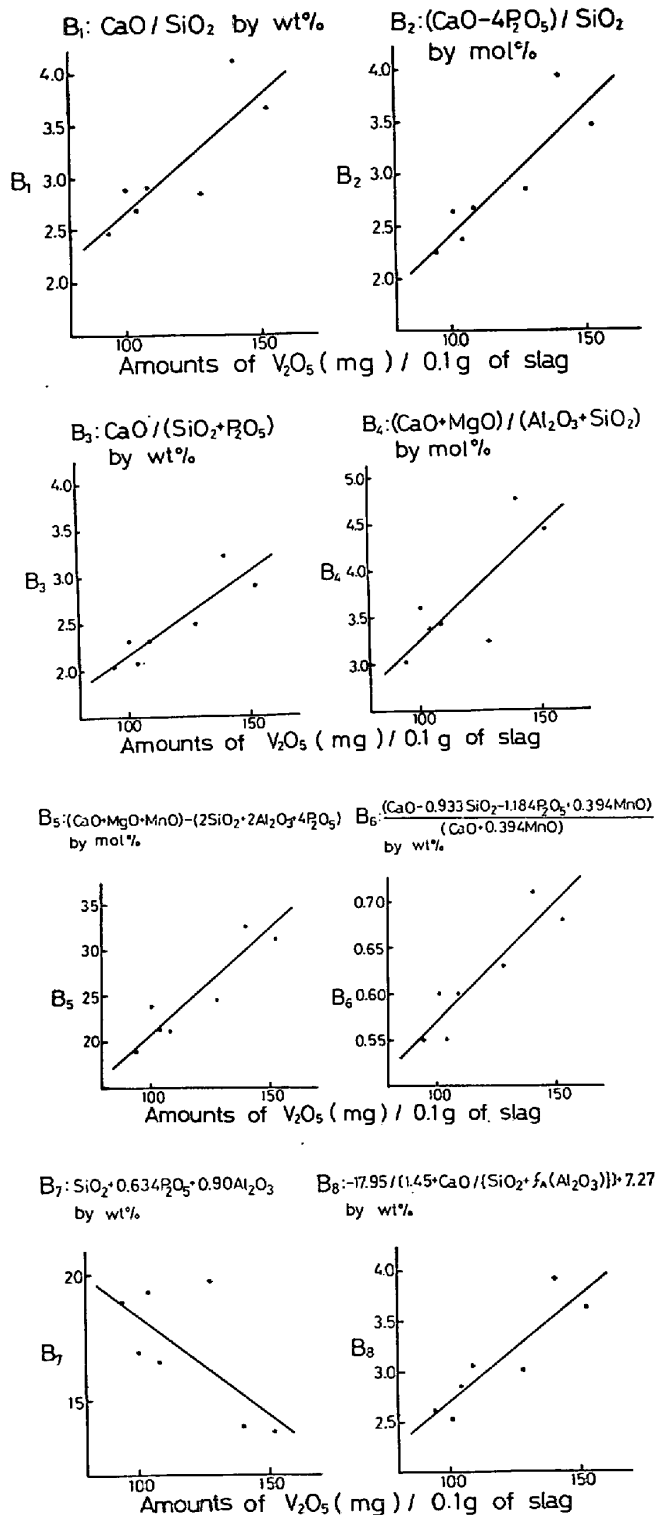


Fig. 5. Relation between basicity and amounts of  $V_2O_5$  reacted with 0.1g of slag.

とくに  $B_7$ : ケイ酸当量というのは回帰直線からのばらつきが大きい。比較的単純なモル比から求めたとき、 $P_2O_5$  含量を考慮したものがよいようであることは、これまでの  $400^\circ C$  での滴定結果<sup>1)</sup>と一致している。

一方滴定結果は低温のときよりもバラツキが大きいようである。これは、高温のためスラグ中のポリケイ酸塩の解離がよりよく進行するが、同時に MASSON<sup>9)</sup>の研究に見られるように、ポリケイ酸イオンがアルカリ ( $O^{2-}$ ) によつてより低分子重合体になり、その値が必ずしも一定していないのが原因かも知れない。

酸としての重クロム酸カリウム ( $400^\circ C$ ) と五酸化バナジウム ( $650^\circ C$ ) を比較すると、終点検出ははるかに重クロム酸カリウムが容易である。しかし高温における安定度からいえば五酸化バナジウムを使うべきで、これはさらに高温でこのような実験を行なうにも使用できると思われる。

#### 4. 結 言

$400^\circ C$  の熔融硝酸塩中において炭酸カリウムを溶解して作った滴定剤 (棒) を用い、同じ熔融塩中で定電圧電流法で終点を決定する中和滴定は、迅速にじゅうぶん再現性のある滴定結果が得られた。これを利用して熔融硝酸塩中でスラグを中和滴定した滴定値と、各種計算方法によるスラグの塩基度とを比較した。その結果 basicity ratio, V-ratio および excess base と、中和滴定により得られた酸の消費量との関係は、回帰直線からのバラツキが小さくかなりよい比例関係を示した。

また  $650^\circ C$  の熔融硫酸塩中での五酸化バナジウムと炭酸カリウムとの間の酸・塩基滴定は、定電圧電流法でもじゅうぶん再現性のある滴定結果が得られた。これを利用して熔融硫酸塩中でのスラグを中和滴定し、その滴定値と各種計算方法によるスラグの塩基度とを比較した。その結果 basicity ratio, V-ratio, excess base, 石灰当量および森による塩基度は、中和滴定により得られた酸の消費量と、比較的よい比例関係を示した。

#### 文 献

- 1) 吉森孝良, 平手直之: 鉄と鋼, 58(1972), p. 495
- 2) たとえば, A. P. KRESHKOV: Talanta, 17 (1970), p. 1029
- 3) C. LITEANU, E. CORDOS, and L. MARGINEANU: Rev. Roum. Chimie, 15(1970), p. 583
- 4) 吉森孝良, 平手直之, 黒木洋二, 石丸成一: 電気化学, 40(1972), p. 753
- 5) K. E. JOHNSON, H. A. LAITINEN: J. Electrochem. Soc., 110(1963), p. 314
- 6) F. HOLTZBERG, A. REISMAN, M. BERRY, and

- 
- M. BERKENBLIT*: J. Amer. Chem. Soc., 78 (1956), p. 1536
- 7) *A. M. SHAMS EL DIN, A. A. EL HOSARY, A. A. A. GERGES*: J. Electroanal. Chem., 6(1963), p. 131
- 8) *A. M. SHAMS EL DIN, A. A. EL HOSARY*: J. Electroanal. Chem., 7(1964), p. 464
- 9) *C. R. MASSON*: Proc. Roy. Soc., 287(1965), p. 201
-