

第 60 回 (秋季) 講演大会講演大要

Preprints of the 60th Grand Lecture Meeting of

The Iron and Steel Institute of Japan.

(1) 燃焼法による鉄鋼中の硫黄定量法について

日本鋼管技術研究所

高野重徳・白井哲夫・○遠藤 正・松島 巖
On Determination of the Sulfur in
Iron and Steel by Combustion Method.Shigenori Takano, Tetuo Shirai,
Tadashi Endo and Iwao Matushima.

I. 緒 言

鉄鋼中の硫黄の定量法として燃焼容量法が行われているが、これで求めた値と重量法でえられた値とは同一試料を用いても必ずしも一致せず、しかも燃焼法の方が常に低値を示す傾向がある。一般に補正係数を用いているようであるが著者らは ^{35}S をトレーサーにしてこの原因を解明することを目的とした。

試料を ^{35}S でラベルするのに、この S が物理的にも化学的にも普通の鉄鋼中の S と同じ状態でなければならぬ。そこで ^{35}S でラベルした FeS を作り、これと S 分の低い平炉用銑鉄とを混融して試料用の銑鉄を作った。

II. 実験方法

1. 実験条件

燃焼容量法の問題点として 9 因子をえらんだ。この要因の全条件を網羅するようにすると 2048 回の実験を必要とするが、直交配列法を用いて 64 回の実験 (1/32 実施) として計画を組んだ。えらんだ因子と水準を Table 1 に示す。

操作は 1 回に 0.5 g の試料を使用し、加熱燃焼には管状炉を使用する。燃焼管およびボートはおのおの同一ロットの製品を使用し、1 回ごとに更新する。その他因子条件以外の処理は JIS G 1215(1958) によることにした。

2. 測定箇所とその方法

(1) 硫黄の定量

H_2O_2 吸収液に吸収した S を通常のアルカリ滴定で定量した。

(2) 放射能の測定

i. H_2O_2 吸収液 (滴定用吸収液)

滴定値と放射能値との関係から、滴定雰囲気や標準液濃度の問題がつかめるものと考えた。

ii. アルカリ吸収液

S は SO_2 として H_2O_2 吸収液に吸収される。しかし一部は SO_3 となりミストとなつて系外に逃れるともいわれるので吸収液の先にさらに 5% KOH 溶液を置き、これらを捕集して測定することにした。

iii. キャップと燃焼管

キャップや燃焼管に付着するといわれるが、どの程度付着するものか、また燃焼条件によつてどのように変わるかなどの点を知るために測定することにした。

iv. ボート

燃焼残査に S が残るのではないかという点と、条件によつてどのように変わるかという点を知るために測定することにした。以上の諸点を測定するのに ^{35}S の β 線が低エネルギーのため水溶液では検出しがたいので、 BaSO_4 の形にして GM 計数管で計測した。

Table 1. Factors and levels

Level		1.	2.	3.	4.
Factors					
A.	Supplementary fuels.	Not ued.	Used.	—	—
B.	Preheating time.	2 mn.	4 mn.	—	—
C.	Combustion tempeature.	1200°C	1300°C	1400°C	1500°C
D.	Oxygen flow during combustion.	250 ml, 800 ml after 1 mn.	1000 ml since beginning.	—	—
E.	Oxygen-blowing time.	3 mn.	5 mn.	7 mn.	10 mn.
F.	Composition of the solution absorbed.	0.1% H_2 $\text{O}_2 + \text{CuCl}_2$	0.1% H_2 O_2	—	—
G.	Structure of absorbing bottles.	with a filter.	without a filter.	—	—
H.	Atmosphere for titration.	Open air.	In O_2	—	—
I.	Concentration of standard solution.	N/100	N/50	—	—

Table 2. Experimental results

Ex. No.	S %	Titrated solution cpm	Cap cpm	Combustion tube cpm	Alkaline solution cpm	Ex. No.	S %	Titrated solution cpm	Cap cpm	Combustion tube cpm	Alkaline solution cpm
1	0.021	1498	226	333	2.3	33	0.075	11600	1279	595	83
2	0.077	8224	1105	617	100	34	0.086	12707	2613	166	82
3	0.070	8006	1497	813	39	35	0.078	13092	981	653	76
4	0.092	8974	1042	446	47	36	0.086	8655	916	1077	48
5	0.074	9263	808	1000	47	37	0.060	10432	1985	1232	65
6	0.097	11127	849	555	61	38	0.077	10122	1671	1600	46
7	0.078	10280	1087	408	66	39	0.055	7910	4893	1928	230
8	0.085	8643	743	411	12	40	0.071	6418	3014	2084	124
9	0.089	9556	737	605	35	41	0.070	5772	3590	2349	157
10	0.074	7544	1146	671	31	42	0.058	8863	4204	1947	242
11	0.092	1019	905	524	43	43	0.071	9355	5740	1322	106
12	0.074	11267	1223	631	78	44	0.056	6392	4953	1472	105
13	0.069	3258	912	725	38	45	0.093	9448	869	907	31
14	0.022	1250	265	384	0	46	0.075	9100	1319	523	287
15	0.092	11006	539	574	77	47	0.090	11511	1051	771	43
16	0.069	11366	1457	1041	54	48	0.075	9149	992	1164	3
17	0.099	12811	1847	475	196	49	0.053	6567	2285	996	280
18	0.075	8962	903	490	78	50	0.061	9514	4413	1846	77
19	0.094	9997	986	445	54	51	0.082	7390	2553	1698	187
20	0.068	8506	721	538	64	52	0.060	9282	3883	1688	370
21	0.046	5367	995	539	24	53	0.082	9058	1485	348	52
22	0.023	3244	663	486	0	54	0.070	8219	1486	459	32
23	0.088	14384	1269	524	74	55	0.091	11428	1649	624	83
24	0.068	10045	1133	653	73	56	0.076	10426	2606	458	80
25	0.042	6922	1438	885	10	57	0.061	7632	3717	1090	149
26	0.084	12148	1268	611	90	58	0.088	8728	1035	586	64
27	0.068	7841	961	603	161	59	0.071	11549	1500	1016	65
28	0.083	8546	720	469	36	60	0.085	9319	1067	355	67
29	0.074	11068	1068	517	43	61	0.061	7552	4083	2194	165
30	0.090	10418	1014	619	30	62	0.056	6532	1121	778	15
31	0.070	10119	1119	634	75	63	0.061	9501	5507	1925	110
32	0.084	9191	777	562	45	64	0.057	10626	5560	1469	161

キャップ・燃焼管は、0.1% H_2O_2 溶液と 0.5N HCl で洗浄しその洗液から $BaSO_4$ 沈殿を作った。ボートは残査と付着したボートの破片を粉砕し Na_2O_2 熔融処理を行い、その溶液から $BaSO_4$ 沈殿を作った。

III. 実験結果

因子と水準のわりつけを Table 1 に、実験結果を Table 2 に示す。

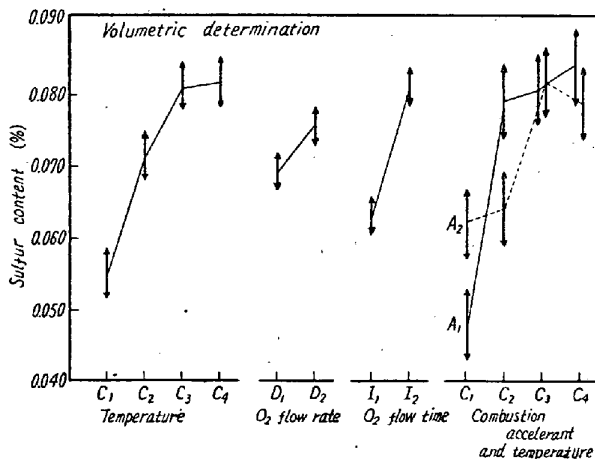


Fig. 1. Main effect of sulfur content and interaction (1).

滴定値および各放射能測定値についての分散分析の結果を Table 3 (省略会場において掲示) に示す。

高度に有意となった要因効果 (95%信頼区間) をグラフ化すると Fig. 1~3 のようになる。

滴定液では高値を与えた方がよい条件ということになる。キャップ燃焼管のグラフは縦軸に放射能値がとつてあるので、上方にくる条件ほど ^{35}S が測定試料中にある

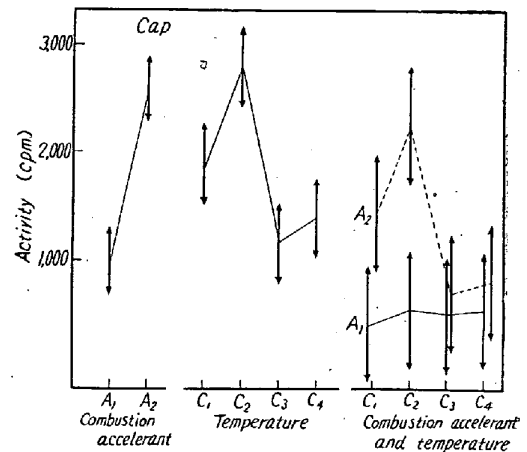


Fig. 2. Main effect of sulfur content and interaction (2).

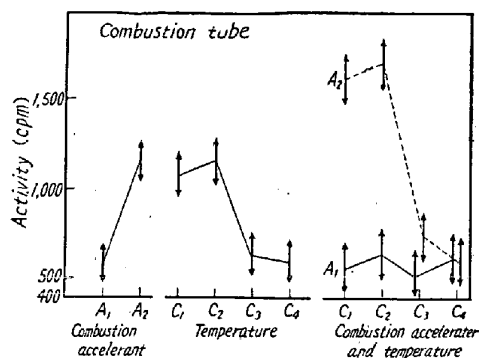


Fig. 3. Main effect of sulfur content and interaction (3).

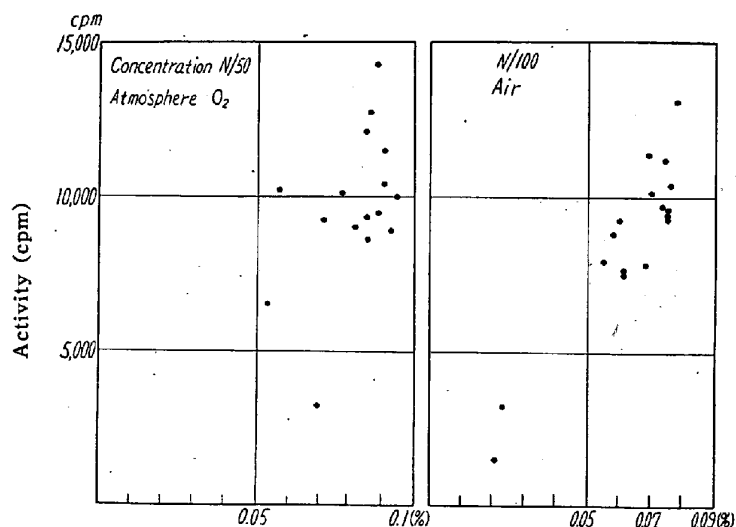


Fig. 4. Relation between activity and titration value (1) of the sulfur in steel.

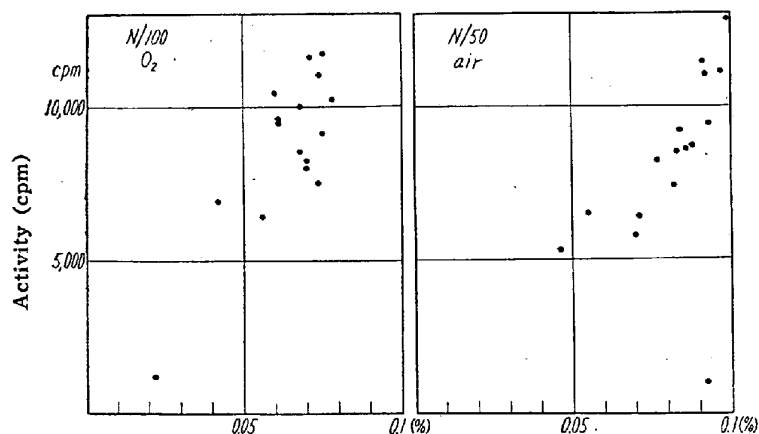


Fig. 5. Relation between activity and titration value of the sulfur in steel.

ことになりロスが多いことを表わす。

滴定のさいのアルカリ標準液の濃度が有意となつたのでその原因を検討した。滴定雰囲気と濃度の関係を調べるため縦軸に放射能値、横軸に滴定値をとりグラフ化した。点がほぼ直線上にのり、バラツキが最も小さい組が

良い組合わせということになる。

IV. 結 言

以上の結果を要約すると次のようになる。

1. 燃焼容量法の誤差要因として最も大きなものは炉の温度で 1400°C 以上でなければならない。
2. 滴定の際の雰囲気は定量結果に影響を与えない。
3. 滴定のアルカリ標準液の濃度は N/50 がよい。すなわち濃度の高い方がよい。
4. 炉の温度が低いと残査に相当多量の S が残る。また、H₂O₂ 吸収液を逃れてアルカリ吸収液まで来た S は皆無ではないが、量は少なく全量の 0.5% 以下であつた。

5. 炉の温度、予熱時間、酸素流量、酸素送入時間標準液濃度、その他諸条件を最良のものにしても 100% 定量は不可能であつた。キャップ、燃焼管などに付着するためである。それで燃焼法を用いる時は、補正係数の使用は避けられず、この研究での最適条件下での補正係数は 1.03 となつた。

(2) 酸化還元省略による鋼中のリンの迅速定量について

日本鋼管川崎製鉄所

安富繁雄・井樋田睦・○高野陽造

Rapid Determination of Phosphorus in Steel without Oxidation and Reduction.

Shigeo Yasutomi, Mutsumi Ihida
and Yōzō Takano.

I. 結 言

転炉において純酸素製鋼法が採用されて以来、精錬後倒炉から出鋼までの約 6 分の短時間に、溶鋼中のリンを迅速、正確に定量することが必要となつた。そこで操作短縮の方法として、過マンガン酸カリウムによる酸化と生じた二酸化マンガンの還元省略について検討を加え、これを吸光光度法に応用して良好な結果を得たので報告する。

II. 分析 方法

試料 0.1 g ± 0.002 g の正確さで 100 ml のビーカーにはかりとり、あらかじめ温めてある硝酸 (1 + 2) 10 ml を加え、金網上で加熱しビーカーを回転しながら試料を分解する。亜硝酸ガスが発生しなくなつてから流水で室温近くまで冷却する。ただちに 100 ml の分液漏斗に液を移し、2 回水の洗瓶で吹きおろす。つぎに前