

燃焼法による塩基性鋼滓中の硫黄迅速定量法*

前 川 静 弥**・米 山 善 夫**

Rapid Determination of Sulphur in Basic Slags by Combustion Method.

Shizuya Maekawa, Yoshio Yoneyama

Synopsis:

In case of trying to decompose sulphide in basic slags by means of the electric resistance heating furnace, the authors have sometimes failed to release and recover it as SO_2 . It took a many time especially the high basic sample because of the strong affinity of sulphur to its matrix. So, they used the high frequency induction heating combustion apparatus to decompose the sample with pure iron in O_2 flow. Consequently, sulphur was completely decomposed and released in the flow out gas, as SO_2 , which was absorbed into H_2O and caught as H_2SO_3 .

Then, HCl and starch solution were added in the absorbed water and titrated by $\text{M}/1000$ KIO_3 .

The influence of pH, aqueous temperature, combustion time and O_2 flow upon SO_2 yields were also examined. The combustion was over in 3mn. and 94% of sulphur was recovered with the aid of one absorption bottle, and 97%, two bottles. The authors examined the behavior of sulphur on the synthetic sample prepared by sulphide, sulphate and etc., and confirmed that even high contents sample of 1% sulphur could be recovered almost stoichiometrically.

Analytical time is about 8mn. for one sample.

I. 結 言

塩基性平炉および同電気炉の精錬過程における鋼滓中の硫黄迅速分析は炉操業の一指針となり、これの確立は工程管理上有意義である。鉄鋼中の硫黄分析については過酸化水素水吸収—中和滴定法による燃焼容量法があり、その所要時間は 10mn 以内である。しかし鋼滓は通常数%の螢石を含有しており、これが高温で珪酸と反応して珪フッ酸を生成し、アルカリを消費するので、この方法をそのまま鋼滓に適用するには難点がある。このため、吸収生成した硫酸根に過剰の塩化バリウムを加え EDTA で逆滴定する方法²⁾またはロジゾン酸ナトリウムを指示薬とし、塩化バリウムで滴定する方法³⁾などの間接法が報告されているが、迅速性に欠ける憾みがある。また鉄鋼と異なり、鋼滓中の硫黄はマトリックスとの親和力が強いので熱分解を起し難く、特に電気炉還元初期のような強塩基度鋼滓においては、電気抵抗式加熱炉で硫化物を完全に亜硫酸ガスとして放出させるのは困難である⁴⁾ 筆者らは燃焼時に高温のえられる高周波誘導加熱燃焼装置を用い、発生した亜硫酸ガスを純水に吸収させたのち、ヨウ素酸カリウム標準溶液で滴定する方法を案出し、精度、再現性、所要経費、および所要時間のいずれをも満足する結果をえたので、その経過を取まと

めて報告する。

II. 試薬、装置、および供試料

(1) 試薬

ヨウ素酸カリウム標準溶液: 基準用特級ヨウ素酸カリウム 0.2225 g, 特級ヨウ化カリウム 2 g および水酸化カリウム 0.3 g をはかりとり、水で正確に 1 l にする。本溶液 1 ml は理論上、硫黄 0.100 mg に相当し、 $1.04 \times 10^{-3} \text{M}$ である。

ヨウ化カリウム溶液: 2%

デン粉溶液: 1% 溶液とし、防腐剤としてチモールを 0.1% の割合で混入しておく⁵⁾。

助焼剤: 電解鉄 (20メッシュのもの)、粒状スズ、および酸化クロムは、いずれも低硫黄のものを用いた。

(2) 装置

高周波誘導加熱燃焼装置: 国際電気製 HF-II A 型 発振周波数 16MC, 最高出力 1.2kW

電気抵抗式加熱炉: JIS 規格にある鉄鋼中硫黄分析用のもの。

ガラス電極式 pH計: 堀場製 M型

* 昭和 34 年 11 月本会第 58 回講演大会にて発表

** 株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究所

Table 1. Chemical composition of basic slags. (%)

Samples	S	SiO ₂	FeO	MnO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	CaF ₂	P ₂ O ₅
No.1	0.14	21.7	7.9	9.1	40.3	7.5	3.9	tr.	3.2
No.2	0.23	16.6	8.3	7.1	46.0	6.5	2.9	6.0	2.4
No.3	0.32	14.5	7.6	6.9	48.1	5.9	2.8	5.9	2.1
No.4	0.26	17.4	2.3	0.9	42.0	28.6	2.7	6.3	0.1

No.1, 2 and 3: B.O.H. furnace slag. No.4: B.E. furnace slag.

(3) 供試料

本実験に使用した鋼滓の化学組成は Table 1 のごとくで、これらは学振迅速分析法によつてえた結果である。

III. 分析操作

(1) 操作

磁器ルツボ（フリケンタイトボート）に電解鉄 1g、試料 0.3g、金属スズ 0.3g および酸化クロム 0.03g、の順に入れ、キャップでおおう。酸素流量を 1.4~1.6 l/mn とし、3mn 発振加熱して試料を燃焼させる。燃焼ガスを純水 200ml を入れた 40mmφ×200mm のガラス製円筒の底部に導き、噴出孔から細泡として放出、吸収させる。終了後、導管内を水で洗い、収吸液と合せて 500ml の三角フラスコに移す。デンプン溶液 10ml および塩酸 (1+4) 10ml を加え、ヨウ素酸カリウム標準溶液で滴定し、溶液が微青色となつた点を終点とする。試料を除いた空試験を行ない、これとの差を試料から放出、生成した亜硫酸の消費したヨウ素酸カリウムとする。検量線から試料中の硫黄量を算出する。

(2) 検量線の作成

重量法で硫黄量を決定した標準鋼滓を数種類用い、Ⅲ(1)に準じて操作し、硫黄量と所要ヨウ素酸カリウム標準溶液との関係をプロットする。標準鋼滓によつて作成した検量線の例を Fig. 1 に示す。実際操作の場合には助燃焼剤その他の空値および試薬の力価をも含めた検量線を作成しておく方が有利である。

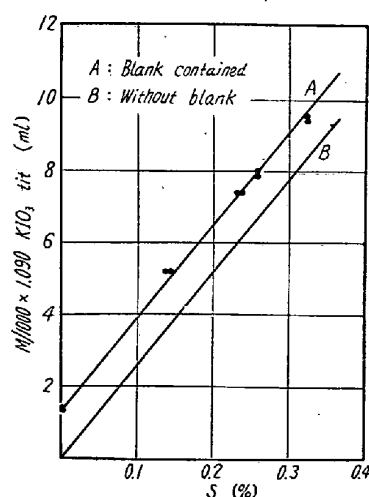
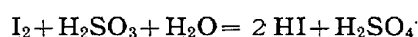
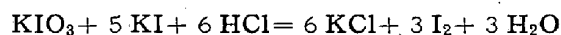
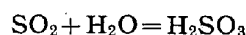
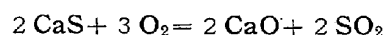


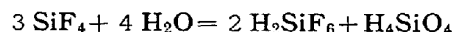
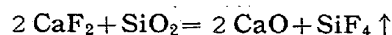
Fig. 1. Example of analytical curve used standard basic slags. (1.0g of electrolytic iron plus 0.30 g of slag.)

IV. 本法の理論的予備考察

本法における一連の化学反応式を示すとつぎのごとくになる。

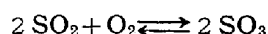


すなわち、理論上 M/1000 KIO₃ 1ml は 0.09618mg の硫黄に相当する。一方フッ化カルシウムは高温で珪酸と反応し、四フッ化珪素を生成、吸収液中で珪フッ酸を生ずる。



生成した珪フッ酸および珪酸はヨウ素酸カリウム滴定と直接関係ないが、多量になると吸収水の pH を下げ、SO₂ 吸収を妨害するのではないかと懸念された。また SO₂ と O₂ との共存は、ヨウ素滴定の反応系外となる SO₃ の存在を意味し、この生成比の算出、実験的係数の確立が必要であつた。

ここで Richardson および Jeffes⁵⁾ が報告した反応平衡定数を求める計算式を用い、



について反応の自由エネルギーを求めると

$$\Delta G = -45,200 + 42.72T \pm 4,000$$

となる。P_{O₂} = 1 とすれば、反応定数 K は

$$K = (\text{P}_{\text{SO}_3} / \text{P}_{\text{SO}_2})^2$$

で表わされる、一方

$$\ln K = -\Delta G / RT$$

なる関係から

$$\text{P}_{\text{SO}_3} / \text{P}_{\text{SO}_2} = \exp(-\Delta G / 2RT)$$

となり、1200°C および 1800°C を代入すれば、おのおの 7×10⁻² および 7×10⁻³ をうる。すなわち、平衡到達時間を無視した時、高温燃焼時における SO₃ の生成可能性はきわめて小さいことが推定され、電気抵抗加熱炉よりも高温のえられる高周波燃焼法の方が有利であると考えられた。

V. 検討実験

(1) 吸収液の pH と SO_2 吸収率との関係

試料 No.1 および No.4 を燃焼させ、生成した SO_2 を塩酸および水酸化ナトリウムで調製した各 pH の溶液に吸収させた結果を Fig. 2 に示す。pH 3~8 でほぼ一定した値をえたが、3 以下になると急激に吸収率は低下した。

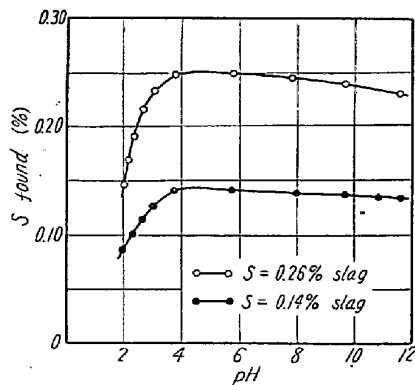


Fig. 2. Relation between SO_2 absorptivity and pH.

(2) 吸収液温と SO_2 吸収率との関係

純水を加温または冷却して吸収液とし、試料 No. 1 および 4 について吸収実験を行なった結果を Fig. 3 に示す。液温の上昇とともに吸収率は低下するが、室温以下であればほぼ理論値と一致した結果がえられた。

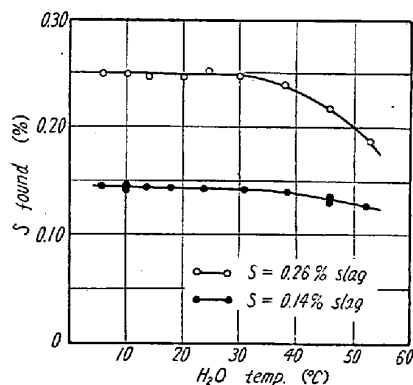


Fig. 3. Relation between SO_2 absorptivity and H_2O temperature.

(4) 酸素流量および燃焼時間と SO_2 吸収率との関係

試料 No.1 および 4 について O_2 流量を 1.0, 1.5, および 2.0 l/mn とし、各流量における燃焼時間をそれぞれ 3, 4, および 5mn として SO_2 を吸収させた。その結果を Fig. 4 に示す。定量値は O_2 流量 1.0~2.0 l/mn で一定値を示すが、流通時間をいらずに長引かせると bubbling による液攪拌のため、わずかながら低値を示すように見受けられた。

(4) フッ化カルシウムの影響

試料 No.1, 0.3 g に各量の螢石粉末 (SiO_2 :15%, S: 0.045%) を加え、常法により吸収した SO_2 を定量した。また同一方法で吸収した溶液の pH をも記録した。その結果は、Fig. 5 に示すように、 CaF_2 含有量が 20 %を超えても吸収後の溶液の pH は 3.5 以下とならず、 SO_2 吸収はほぼ完全に行なわれている。

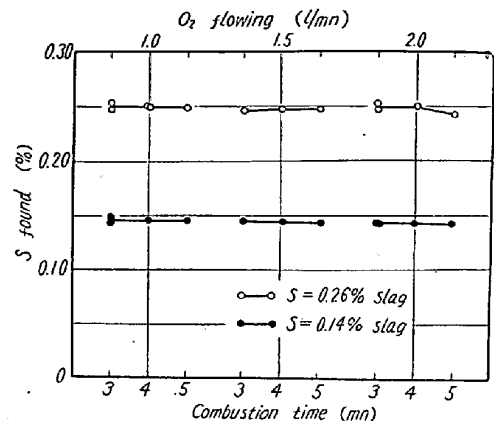


Fig. 4. Relations between SO_2 absorptivity and O_2 flowing when combustion time was varied.

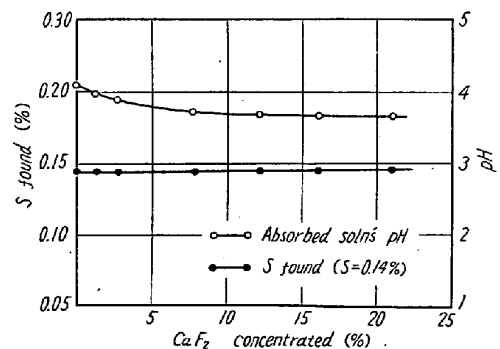


Fig. 5. Effect of concentration of CaF_2 for SO_2 absorptivity.

(5) 合成試料による硫黄回収率の検討

試料中に硫化物または硫酸塩がやや多量に存在する時どの程度 H_2SO_3 として回収されるかを知る必要があつた。試料 No.1 に各量の FeS 粉末を加え、めのう乳鉢で均一に混合し、0.1~1.5% の硫黄を含む試料を合成した。他の合成試料は硫酸塩として CaSO_4 を加え、同様に調製した。標準値は過酸化ナトリウム熔融—硫酸バリウム法⁶⁾で決定した。本試料について 0.3 および 0.2 g 採取の場合、および吸収びんを直列に連ねて吸収回数を多くした場合についての吸収量を測定した。これらの結果を Table 2 および 3 に示す。硫化物、硫酸塩として存在し、単体の硫黄に換算して 1.5% 程度含まれていても、その大部分は H_2SO_3 として吸収され、定量可能であつた。吸収びんを 2 段またはそれ以上にしても SO_2 のほとんどは初段の純水に吸収され、2 段目以降はきわめて少なかった。

(6) 抵抗加熱炉燃焼—ヨウ素酸カリウム滴定法に関する知見

試料を磁製ボートに拡げて敷き、1400°C の炉内に挿入して燃焼させ、純水に吸収させたのちヨウ素酸カリウ

Table 2. Results of analysis for synthetic samples I. (No.1 slag and FeS mixture)

Samples			KIO ₃ * titrated (ml)	S found (mg)	S recovery (%)
Mark	S contained (%)	Taken (g)			
A	0.14	0.3	4.20	0.44	104.0
B	0.37	0.3	10.20	1.07	97.5
		0.2	6.60	0.69	93.5
C	0.56	0.3	15.90	1.65	98.2
		0.2	10.45	1.09	97.3
D	0.95	0.3	27.03	2.72	95.5
		0.2	17.40	1.81	95.5
		0.3	27.40)†	2.89	101.4
E	1.52	0.3	42.65	4.43	97.3
		0.2	28.50	2.97	97.5
		0.3	43.45)	4.61	101.0
			1.00)		
		0.3	42.80)††	4.56	100.0
			0.93)		
			0.07)		

* Average of twice time determinations,
1 ml = 0.1040 mg of S

† Two absorbing bottles are used.

†† Three absorbing bottles are used.

 Table 3 Results of analysis for synthetic samples II. (No.1 slag and CaSO₄ mixture)

Samples			KIO ₃ * titrated (ml)	S found (mg)	S recovery (%)
Mark	S contained (%)	Taken (g)			
F	0.14	0.3	4.10	0.43	102.3
G	0.31	0.3	8.80	0.93	100.0
		0.2	6.00	0.63	101.0
H	0.51	0.3	14.15	1.49	97.5
		0.2	9.55	1.00	98.1
I	0.74	0.3	20.20	2.12	95.5
		0.2	13.85	1.46	98.6
		0.3	20.30)†	2.16	98.2
J	1.57	0.3	43.30	4.54	96.5
		0.2	28.90	3.03	96.6
		0.3	43.25)†	4.62	98.0
			0.80)		
		0.3	43.40)††	4.64	98.7
			0.70)		
			0.05)		

* Average of twice time determinations,
1 ml = 0.1040 mg of S.

† Two absorbing bottles were used.

†† Three absorbing bottles were used.

△で滴定した結果を略述する。

(i) 0.3 g をとり、助燃剤を加えず、O₂ 流量を 500 ml/mn とし、5mn 燃焼吸収させた場合、試料 1, 2, 3, および 4 はそれぞれ 98.8, 91.5, 83.4, および 38.5 % の硫黄回収量であった。

(ii) 試料 No.1 および 4 について、O₂ を 300~

1000 ml/mn, また時間を 3~10mn として硫黄を求めた。No.1 はいずれも 95% 以上の回収率であったが、No.4 は 50~65% にとどまつた。

(iii) 試料 No.4 に助燃剤として純鉄 1 g を加え、燃焼熱による完全分解をはかつたが、73% 以上の硫黄を回収することができなかつた。以上の結果を総合すると、抵抗式加熱では到達温度が誘導式加熱に比して低いため、短時間で完全に SO₂ として放出させるのは困難である。また長時間加熱すれば、吸収した SO₂ が再放出するおそれがある。したがって収率は低く、滓種によつて検量線を替えなければならない。

VI. 実際試料の分析結果

塩基性平炉滓、同電気炉滓およびキューポラ滓中の硫黄を高周波燃焼—ヨウ素酸カリウム滴定法で定量し、重量法⁶⁾と比較した結果を Table 4 に示す。いずれの滓種においても満足しうる結果がえられ、誤差も小さかつた。所要時間も 1 試料 8~9mn で連続して行なう時は、1 時間につき 10 試料であった。

Table 4. Results of analysis of actual samples.

Type of samples	No.	S found (%)		Difference
		Gravimetric method	Author's method	
B.O.H. furnace slag	1	0.09	0.11	+0.02
	2	0.34	0.33	-0.01
	3	0.36	0.37	+0.01
	4	0.34	0.33	-0.01
	5	0.12	0.13	+0.01
	6	0.21	0.21	0
	7	0.30	0.30	0
	8	0.29	0.29	0
B.E. furnace slag	1	0.11	0.12	+0.01
	2	0.08	0.08	0
	3	0.23	0.23	0
	4	0.17	0.17	0
	5	0.10	0.10	0
	6	0.14	0.14	0
Cupola slag	1	0.09	0.08	-0.01
	2	0.08	0.09	+0.01
	3	0.12	0.12	0
	4	0.17	0.17	0

$$\sigma_e(d) = 0.066$$

VII. 結 言

螢石を多量に含む強塩基性鋼滓中の硫黄を燃焼法で定量することは困難視され、従来法では不滴の点が多かつた。筆約らは高周波燃焼—ヨウ素酸カリウム滴定法を検討し、これを適用して満足すべき結果をえた。その結果を括約するとつぎのごとくである。

(1) 高周波誘導加熱炉燃焼法によれば、硫化物および硫酸塩はほぼ定量的に SO_2 となつて放出し、純水にきわめてよく吸収される。

(2) 含有量が 1% を起える場合でも初段の吸収水中には 94% 以上が吸収され、2 段以下は 2% 程度である。

(3) 抵抗加熱炉燃焼法では SO_2 の発生率が低く、滓種によつては負の巨大誤差を示すことがある。

(4) 本法によれば分析所要時間は約 9mn, 精度は $\pm 0.02\%$ 以内である。

終りに、本研究の発表を許可された株式会社日本製鋼

所室蘭製作所長常務取締役皆川孝光氏に感謝する。

(昭和35年1月寄稿)

文 献

- 1) 日本規格協会: JIS-G 1215 (1956)
- 2) 前川静弥, 米山善夫: 鉄と鋼, 43 (1957) 889
- 3) 米井徹夫: 学振報告, 19 委 3133
- 4) BISRA. Analysis Committee: J. Iron & Steel Inst.(U.K.) 177 (1954) 233
- 5) F. D. RICHARDSON, J. H. E. JEFFES: J. Iron & Steel Inst. (U.K.) 167 (1951) 378
- 6) 俵 国一: “鉄鋼化学分析全書下巻” p. 502 (1952) 日刊工業新聞社

(抄録 726 ページよりつづく)

6. 同位元素の方が設備の保守が簡単である。X線装置は故障の発生することがある。

前述の通り同位元素からは放射線があらゆる方向に放射されるので、多数のものを同時に試験するとか円筒接続溶接部の試験などには有利である。このような方法を“Panoramic”法と呼ぶ。

圧力容器の溶接部試験に用いられるものは重量 58lb, 所要時間 5~10 分, 重量 200 lb, 200 kV のポータブル X 線装置よりもはるかに使い易いものがある。線源は Ir_{192} を用い 10 キュリーの強度を有する。このほか 50 キュリーで厚さ 0.050 in の鋼板を 25 分, Ti の 1/4 in 厚さのもの 30 分, 1 in の Al を 1 時間で試験し得るものもある。大型のものでは 100 キュリーで 135 lb の装置, あるいは Co 60 を用いて厚さ 2~4 in の鋼材の試験を行なうものなどまである。

時にはあらゆる方向に放射線を出すものでは都合が悪く、一方向に強力な放射線を出すものが望まれることも

ある。この種の装置としては球状のシールド内に円板にとりつけた同位元素を入れ、円板を回転することにより露出を行なうものが一般的である。容量キロキュリーにおよぶ装置が作られているが、直径 18 in, 重量 1400 lb 程度で、同様な容量の X 線装置高さ 11 ft, 重量 4500 lb に比べはるかに小型、軽量である。この装置は厚さ 5 in の鋼材を 5 分間で検査でき、厚さ 12 in 位までは実用に供しうる。

放射性同位元素はコストの安いことが大きな利点の一つである。50 キュリーの Ir_{192} 使用の装置は 1950 ドルであるが同様な作業を行なう X 線装置は 6000~8000 ドルである。Co 60 を用いたものは 2500 ドル位で年間 80 ドル程度の同位元素を用いればよいが、同程度の X 線装置は 7000~12000 ドル位である。

放射性同位元素は非常に有用で、X 線では不可能であつた用途にもますます使用されるようになっていく。

(河合重徳)