燃焼-赤外線吸収法によるスラグ中の硫黄の定量

郡 宗幸， 伊藤真二[®]， 佐藤幸一， 大河内春乃*

(1983 年 5 月 18 日受理)

燃焼-赤外線吸収法によりスラグ中の硫黄の定量を試みた。最適な助燃剤の組み合わせとその量を調べた結果、鉄 1.5g 及びタングステン 2.0g を用いた場合に良好な硫黄定量値が得られた。本法を理論 α 法による蛍光X線分析法及び硫酸バリウム重量法と比較した結果、精度、迅速性に優れ、分析所要時間は 2 分、変動係数は 2% 程度であった。又、スラグ試料は適当な標準試料が少ないが、検量線の作成などには鉄鋼標準試料を用いることができた。

1 緒 言

製鋼プロセス研究における反応解析には溶鉄及びスラグの性質を把握する必要がある。特に硫黄は鉄鋼中の主要不純物元素であり、脱硫反応を解析するためにその定量が必要である。又、ニオブ等特殊金属を含む鉄銑の精錬においては、溶銑の選択酸化、スラグの選択還元など基礎的な条件を求めるうえで硫黄の定量は重要となってきた。

スラグ中の硫黄の定量については湿式分析法¹⁾、蛍光X線分析法²⁾³⁾、燃焼滴定法⁴⁾による報告などがある。著者らは、操作が簡便でより精度の高い分析法として用いられている燃焼-赤外線吸収法をスラグ中の硫黄定量へ適用することを試み、好結果を得たので報告する。本法はこれまで鋼⁵⁾、鉍石⁶⁾⁷⁾、フェロアロイ⁷⁾の分析に適用されている。スラグ中の硫黄の定量については、その分析結果の報告⁸⁾は見られるが、分析条件などの詳細な検討結果は報告されていない。検討したスラグ試料は高炉スラグ、転炉スラグ、含ニオブスラグなどである。又、理論 α 法⁹⁾による蛍光X線分析と湿式分析も併せて行った。

本法は、これらの方法に比較して精度、迅速性の点で優れている外、検量線用標準試料としてスラグ以外の炭素鋼、合金鋼、鋳鉄などをを用いることができる利点がある。

2 実験方法

2.1 装置及び試薬

実験には高周波誘導加熱-赤外線吸収方式の炭素硫黄

同時定量装置 LECO 社製 CS 44 型を用いた。本装置は燃焼ガス積分方式を採用しており、検出限界は 1 ppm である。燃焼るつぼは LECO 社製セラミックるつぼを使用し、助燃剤には LECO 社製粒状タングステン、鉄チップ、銅チップ及び粒状スズを用いた。比較分析法として採用した蛍光X線分析には Philips 社製 PW 1400 型全自動蛍光X線分析装置及び竹田理研製ビード作製器 1000 S 型を用いた。

2.2 試 料

2.2.1 試料及び調製方法 スラグ試料をステンレス製乳鉢の自動粉碎機で 0.5mm 以下に粉碎し、磁着分を除去する。続いてエタノールを十分に満たした状態でらい機により、約 30 分間粉碎する。乾燥器に入れ 110 °C で乾燥後、再度磁着分を除去する。このスラグ試料の粒度は約 63 μm 以下である。なお BCS, ES 標準スラグ試料の粒度は (150~200) μm である。Table 1 に実験に使用した標準スラグ試料及び実際スラグ試料の一部の化学組成を示した。実際スラグ試料名の記号で BF は高炉スラグ、NB は含ニオブスラグ、VAD は真空アーク脱ガス処理スラグ、その他は転炉スラグを表す。

2.2.2 蛍光X線分析用合成試料 蛍光X線分析用合成標準試料は関東化学製酸化鉄(III)、酸化アルミニウム(III)、二酸化ケイ素、酸化マンガン(II)、酸化カルシウム、酸化マグネシウム及び硫酸カルシウムを用いて調製し、融剤としてホウ酸ナトリウム、はく離剤として臭化カリウムを添加し、ガラスビードを作製した。その化学組成を Table 2 に示す。スラグ試料の蛍光X線分析用ビード作製について世羅¹⁰⁾はホウ酸ナトリウムとホウ酸リチウムを用いる 2 段加熱法を推奨している。操作の簡便性から、著者らはホウ酸ナトリウムによる直接加熱法を用いた。

* 科学技術庁金属材料技術研究所：東京都目黒区中目黒 2-3-12

Table 1 Chemical compositions (%) of slags used

	S	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	T, Fe	Other
Standard slag samples								
BCS 367	0.94	7.1	20.0	34.4	32.4	1.16	—	
BCS 381	0.19	1.03	0.47	8.78	49.0	3.16	13.3	P ₂ O ₅ 15.7
BCS 382-1	0.37	3.73	3.79	13.03	40.1	7.96	19.9	
ES 879-1	0.102	2.19	0.80	8.82	43.70	4.45	18.97	
Slag samples								
LD 565	—	11.78	0.30	8.82	36.34	5.63	26.05	
VAD 090	—	9.55	34.14	5.98	51.30	0.02	—	
SLG 81	—	18.17	11.26	31.64	17.40	2.42	14.96	
SL 2	—	8.16	2.55	14.00	33.79	8.90	17.86	TiO ₂ 2.32
NB 107	—	1.82	12.50	57.83	2.48	13.32	6.90	Nb ₂ O ₅ 2.59
BF 6	—	6.28	15.60	31.39	39.43	0.59	—	

BF: Blast furnace slag; NB: Niobium content slag; VAD: Vacuum arc degassing furnace slag

Table 2 Chemical composition (%) of synthetic slags for X-ray fluorescence analysis

Sample	S	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃
STD-1	0	1.05	24.96	4.97	54.29	0.93	13.80
STD-2	0.10	2.05	20.03	10.03	50.01	1.98	15.80
STD-3	0.17	4.14	15.21	19.87	40.14	3.65	16.80
STD-4	0.48	6.12	10.03	30.63	30.07	4.67	18.00
STD-5	1.05	7.96	4.90	39.51	19.84	7.89	18.84

STD: Home made standard sample

2.3 比較分析法

2.3.1 蛍光X線分析法

試料 0.5 g を白金-5% 金皿に量り採り、ホウ酸ナトリウム 5.0 g と臭化カリウム 0.05 g を加えて十分に混合する。これを約 980 °C に加熱されているビード作製器内に装入し、静止 2 分、回転傾斜 4 分で融解する。このビードを冷却後、反転し同一操作で再融解した。硫黄定量用の標準試料は硫酸カルシウムと各種酸化物を用いて合成し、Table 2 に示したように硫黄含有率は 0~1.05 % である。上述の方法で作製したガラスビードは脱気泡性、平滑さも良いが、吸湿性があるのでデシケーター内に保存した。蛍光X線分析条件は Table 3 に示した。補正法としては理論 α 法を用いた。

Table 3 Instrument parameters and operating conditions

Spectrometer	Philips X-ray Spectrometer PW 1400
X-Ray tube	Philips 3 kW Rh anode tube
Operating voltage and current	50 kV, 60 mA
Analysing crystal	PE, 1st order
Collimator	Coarse 550 μ m
Path	Vacuum (~20 Pa)
Detector	PR gas, Proportional counter
Counting time	80 s

2.3.2 湿式分析法

JIS 法の鉄鉱石中の硫黄の定量方法¹⁰⁾に準じて硫酸バリウム重量法によりスラグ中の

硫黄を定量した。定量操作の要旨を次に述べる。

試料を塩素酸カリウム及び塩酸と硝酸の混酸で分解し、更に塩酸を加えて蒸発乾固を数回繰り返す。放冷後、塩酸で塩類を溶解し、亜鉛末で鉄(III)を鉄(II)に還元する。塩化バリウムで硫酸イオンを硫酸バリウムとして沈殿させ、これを濾別し、乾燥、強熱灰化後ひょう量し、硫黄を定量する。

この操作は多量の二酸化ケイ素などの析出により煩雑であり、濾過や硫酸バリウム沈殿の熟成に時間がかかり、1 試料 2 日間を必要とした。

3 結果

3.1 助燃剤の検討

ES 879-1 (0.102 %S) 0.4 g を供試料として種々の助燃剤の硫黄定量値に及ぼす影響について検討した。銅、鉄、スズ及びタングステン (0.5~2.0) g をそれぞれ単独で添加した場合は未燃焼試料の存在が認められ、硫黄定量値も低値でしかもばらつきがあった。スラグ試料のような難燃性試料の場合、高温を維持し完全燃焼させることが重要であり、鉱石試料の分析⁶⁾に用いられた鉄及びタングステンを適用したところ良好な結果が得られた。そこでタングステンを 2.0 g として鉄の添加量を

Table 4 Effect of amount of accelerators on the determination of sulfur

	S Found (%)			
	Fe 1.0g+W	2.0g	Fe 1.5g+W	2.0g
ES 879-1 (Basic slag	0.0921	0.0987	0.1032	0.1013
0.102 % S)	0.0972	0.0900	0.1036	0.1041
	0.0834	0.0996	0.1022	0.1033
	0.0801	0.1033	0.1037	0.1015
	0.0914	0.1039	0.1029	0.1007
	X 0.0939		X 0.1026	
	σ 0.0080		σ 0.0011	
C. V. (%)	8.5		C. V. (%)	1.1

C. V.: Coefficient of variation

(0.5~1.5) g に変化させて調べた。Table 4 には鉄 1.0 g と 1.5 g のときの硫黄定量結果を示した。鉄添加量 0.5 g では著しく低値を示し、スラグ試料を完全燃焼させるためには 1.5 g を必要とした。

3.2 検量線作成時の鉄添加の影響

燃焼法を適用する際、基準試料が必要であるがスラグ試料では適当な標準試料が得にくい。そこで、通常の鉄鋼中の硫黄の定量に使用されている炭素鋼、合金鋼及び鋳鉄の標準試料を用いることを試みた。装置を炭素鋼 JSS 430-8 (0.0293 %S) で校正し、炭素鋼 JSS 240-7 (0.0058 %S), JSS 241-4 (0.0213 %S), BCS 295 (0.055 %S), BCS 232-2 (0.126 %S), 合金鋼 NBS 30e (0.036 %S) 及び鋳鉄 NBS 107b (0.067 %S), NBS 6f (0.105 %S) を用いて検量線を作成した。Fig. 1 に破線

Fig. 1 Calibration curve and effect of iron on sulfur determination

● W 2.0g, × W 2.0g+Fe 1.5g

で示した検量線は良い直線性を示した。スラグ試料には鉄 1.5 g を添加することにしたのでこの鉄添加による影響を調べた。Fig. 1 中の×印で示したように、鋳鉄試料 (NBS 107b, NBS 6f) に鉄を添加した場合は明らかに低値を示した。この原因の詳細については更に検討が必要であるが、他の炭素鋼や合金鋼が低値を示していないことから、検量線には鉄を添加しなくても実用上問題は無いと思われた。従って、鋳鉄試料も検量線作成に使用可能である。

3.3 残留金属

スラグ試料に助燃剤として鉄 1.5 g 及びタングステン

Fig. 2 Section of crucible after combustion

2.0 g を用いた場合、硫黄定量値は満足する値が得られたが、つば中央部に Fig. 2 中の斜線部で示す残留金属が認められた。これは針間矢ら¹⁾が指摘した鋼中微量炭素定量において助燃剤にタングステンを用いたときに生成する未燃焼金属と同様なものと思われた。この残留金属を取り出し、硝酸、フッ化水素酸の混酸で溶解し原子吸光分析で測定したところ鉄、タングステン及び少量のアルミニウムが検出された。この残留金属中に未抽出の硫黄があるかどうかを BCS 295 及び NBS 107b を用いて調べた。それぞれの残留金属 {1個は約 (0.4~0.6) g} 数個を取り出し、チップ状に切削し、試料量りとり量を 0.4 g として燃焼-赤外線吸収法で硫黄を定量した。BCS 295 (0.055 %S) の残留金属では 0.0001 % ($n=3$) であり、鉄添加により硫黄定量値が低値を示した NBS 107b (0.067 %S) でも 0.0007 % ($n=3$) 程度であった。極微量硫黄の定量においては大きな問題となるが、スラグ試料では硫黄含有率は高く、この程度の残留硫黄は無視できうるものと思われた。

3.4 試料量りとり量の影響

検量線の適用範囲 (0~0.13 %S) を超える硫黄含有率

Fig. 3 Relation between sample size and sulfur found

Sample: ES 879-1 (0.102 %S), Fe 1.5g+W 2.0g

Table 5 Analytical values of sulfur in standard slags

Sample	Standard value (%)	This method (%)	C. V. (%)	X-ray fluorescence analysis (%)	Gravimetric method (%)
BCS 367	0.94	0.91 ₁ (n=10)	2.2	0.88 ₇ (n=4)	0.90 (n=5)
BCS 381	0.19	0.181 ₀ (n=8)	2.3	0.189 ₅ (n=11)†	0.206 ₆ (n=12)††
BCS 382-1	0.37	0.365 ₉ (n=7)	1.2	0.380 ₅ (n=4)	—
ES 879-1	0.102	0.102 ₆ (n=10)	1.1	0.103 ₇ (n=4)	—

† C. V. 3.1%, †† C. V. 5.3%

の高いスラグ試料(高炉スラグなど)への適用を考慮し、試料量りとり量について検討した。すなわち、ES 879-1 (0.102 %S) を供試料とし、助燃剤に鉄 1.5 g 及びタングステン 2.0 g を用い、試料量りとり量を (0.1~0.5) g に変化させ、各 4 回繰り返して硫黄を定量した。Fig. 3 に示すように (0.1~0.4) g の範囲ではほぼ一定の硫黄定量値が得られた。通常の分析の場合、試料量りとり量は変動幅の狭かった 0.4 g とし、硫黄含有率の高い場合は適宜試料量りとり量を決定することにした。

3.5 定量結果

前述の助燃剤として鉄 1.5 g 及びタングステン 2.0 g を用いる本法と蛍光X線分析法及び硫酸バリウム重量法とにより、標準スラグ試料中の硫黄の定量を行い、Table 5 に結果を示した。三つの分析法で行った高炉スラグ BCS 367 は良い一致を示しているが、転炉スラグ BCS 381 の結果をみると、本法及び蛍光X線分析法による定量値と比較して硫酸バリウム重量法の定量値は若干高値で変動係数も高かった。これは硫酸バリウムへの亜鉛など金属イオンの吸着などが考えられ、操作には熟練を要する。本法と蛍光X線分析法による定量値は比較的良好一致を示した。本法による変動係数は 2% 程度で、1 試料の分析所要時間も約 2 分であり、精度、迅速性に優れている。Table 6 には実際スラグ試料の定量結果を示した。三つの分析法とも比較的良好一致を示し、特に本法は硫黄含有率の低い転炉スラグ (SLG) を除いてはい

ずれも変動係数 2% 程度と良好であった。本報告では硫黄含有率 1% 程度までのスラグ試料を取り扱ったが、適当な希釈剤 (例えば二酸化ケイ素) を用いれば適用範囲も広がるものと思われる。

4 結 語

各種スラグ試料中の硫黄の定量に燃焼-赤外線吸収法の適用を試みた。最適な助燃剤の組み合わせとその量を調べた。難燃性試料であるスラグに対する助燃剤には、鉄 1.5 g 及びタングステン 2.0 g の組み合わせが効果的であった。助燃剤の添加により残留金属の存在が認められたが、残留金属中の硫黄は微量であり一般的にスラグに含まれる硫黄量は多量であるので無視できた。本法は蛍光X線分析法及び硫酸バリウム重量法と比較して精度、迅速性の面で優れており、日常作業分析法として適用できると考えられる。

終わりに本研究に当たって御助力を頂いた日本鋼管(株)北川 融氏に感謝致します。

文 献

- 1) Ya. G. Sakharova, E. I. Efremova, T. A. Karel'skaya: *Tr. Ural. NII Chern. Met.*, **9**, 90 (1970); {Chem. Abstr., **75**, 83795 (1971)}.
- 2) 世羅勝治, 青木盛美, 田中清之: 日新製鋼技報, **42**, 52 (1980).
- 3) 安部忠広: 日本金属学会報, **6**, 425 (1974).
- 4) N. V. Puzankova, A. M. Dymov, V. V. Puzankov, S. V. Bezobrazov, R. B. Krichevets, N. I. Emel'yanova: *Tr. Khim.-Met. Inst.*, **10**, 175 (1969); {Chem. Abstr., **73**, 116051 (1970)}.
- 5) 大槻 孝: 鉄と鋼, **67**, 27 (1981).
- 6) S. Terashima: *Anal. Chim. Acta*, **101**, 25 (1978).
- 7) 伊藤真二, 大河内春乃: 分化, **31**, 153 (1982).
- 8) 岩本信也, 巻野勇喜雄: 鉄と鋼, **69**, 220 (1983).
- 9) W. K. De Jonghs: *X-Ray Spectrom.*, **2**, 151 (1973).
- 10) JIS M 8217, 鉄鉱石中のいおう定量方法 (1971).
- 11) 針間矢宣一, 岡野輝雄: 鉄と鋼, **66**, 552 (1980).

☆

Determination of sulfur in slags by combustion-infrared absorptiometric method. Muneyuki Koori, Shinji Itoh, Koichi Sato, and Haruno Okochi (National Research Institute for Metals, 2-3-12, Nakameguro, Meguro-ku, Tokyo)

Table 6 Analytical values of sulfur in slags

Sample	This method (%)	C. V. (%)	X-ray fluorescence analysis (%)	Gravimetric method (%)
LD 565	0.076 ₇ (n=10)	0.8	0.076 ₂ (n=5)	—
LD 570	0.100 ₇ (n=4)	—	0.104 ₅ (n=6)	—
BF 3	1.05 ₂ (n=7)	1.8	1.03 ₂ (n=4)	1.08 ₁ (n=5)
BF 6	0.96 ₇ (n=9)	2.3	0.94 ₁ (n=3)	1.04 ₃ (n=8)
VAD 090	0.198 ₈ (n=8)	1.6	0.201 ₃ (n=4)	0.194 ₅ (n=4)
SLG 81	0.0077 ₆ (n=8)	5.0	—	—
SLG 86	0.0039 ₈ (n=8)	16.3	—	—
NB 107	0.013 ₄ (n=7)	2.3	0.009 ₅ (n=4)	—
NB 114	0.030 ₂ (n=10)	1.1	0.034 ₂ (n=4)	—
SL 2	0.098 ₆ (n=6)	—	0.093 ₃ (n=6)	—
SL 7	0.187 ₇ (n=9)	1.1	—	0.184 ₀ (n=4)

|||||