燃燒法による銑鐵又は鑄鐵中硫黃の定量について*

吉 森 孝 良**

Takayoshi Yoshimori: On the Determination of Sulfur in Cast or Pig Iron by the Combustion Method.

The results to be found in the method of sulfur determination in cast or pig iron by the combustion way, are always somewhat low. In this research, the sources of errors to be introduced, are classified as follows: (1) The formation of aerosol from the combustion products, (2) The incomplete combustion of the sample, (3) The loss of gasses produced.

In order to consider these matters, several experiments were carried out, and the followings are recognized as the best conditions for the actual analysis. (1) Air instead of O_2 , should be used for combustion, (2) Clean clay boat should be used after washing to remove a clay dust, and pre-heating at $1260\sim 1280^\circ C$, (3) About $0.1\sim 0.2$ g of B_2O_3 should be added as a flux, (4) The amount of sample taken should be $0.1\sim 0.2$ g and the its size should be about 12~32 mesh, (5) The dimension of the boat should be about 110×8 mm, (6) Combustion temperature should be above $1250^\circ C$, time required for combustion should be 20~40 min, and the rate of air flow should be controlled, thus 100 ml per min at the beginning of combustion, then increase the rate of flow to 100 ml per min for each 5~10 min, and then to 400~500 ml per min at the finish. (7) Air should be introduced for combustion by using water-aspirator from the rear point of the train.

Applying these matters pointed out above, one of the experimental procedure was proposed, and the several results thus found were also tabulated.

(Received February 27, 1950)

I. 緒 言

銑鐵或いは鑄鐵のごとき高炭素かつ高硫黄試料中硫黄の定量に燃燒法を採擇した場合、結果は常に低値となることが各方面で問題にされている。これは實際的に甚だ重要な問題であるからそのよつて来る原因を確め、かつそれに對して講ずべき対策をたてんとしてこの研究を行つた。

検討を加えた主要點はおよそ次のごとくである。

(i) 反應生成物の一部が煙霧質となるのを抑制する爲、ボート及び燃燒管を清浄に保つこと、又燃燒速度の調整に關し使用するガスの種類及びその好適なる流速等の検討。

(ii) ボート中に殘留することあるべき硫黄分を完全に燃燒驅逐する爲、添加すべき助燃劑の種類及びその量、試料採取量、使用ボートの大きさ、應用温度並びに燃燒時間等についての検討。

(iii) 試料の高炭素質なるにかんがみ、使用ガスの送込方法に關する検討。

以上の諸點を検討した結果一應實際試料に應用して、差支えない結果を得たので、これにつき報告する。

II. 實 驗

硫黄含有量の標準値としては Zn 還元-重量分析法の結果と $HClO_4$ 酸性における水銀陰極電解-重量法の結果との兩者を採擇した。使用實驗裝置は Fig. 1 に示した通りである。

1. 煙霧質生成の抑制

(i) 試料は高炭素かつ高硫黄であり、酸素を急速に通ずれば急激な燃燒を起し、酸化物等の飛散を招來し甚しく白

Fig. 1. Apparatus.

煙を發生する。時によつては酸化鐵を混えた茶褐色の煙を生ずることさえしばしばであつた。これは急速燃燒に基因する各種の要素が綜合的に働いて、反應生成物の一部が著しく吸収困難な煙霧質に変化するものと思われる。かくのごとき急激な燃燒を避けて煙霧質生成を防止する爲、燃燒には酸素に代ふるに空氣を用い、燃燒速度の調節の目的でこれを數段に分けて通ずれば白煙の生成は大いに輕減されることを經驗した。空氣の流速については後述する。

(ii) 燃燒管が各種酸化物微粒子によつて汚れてくると、これが緩となつて煙霧質の生成が助長される。この現象を防止するため燃燒管は常にブラシ水洗、 HCl 洗滌等の處理を施して清浄に保つことが肝要である。又燃燒管内部を平滑に保ち得る點あるいは高耐火性等の點より磁製管よりは石英管を使用することが望ましい。

ボートに關しては耐火性のよい粘土製ボートを用いるのが好適である。市販のボートには常に相當量の材質微粉を附着しているためブラシをかけつつ充分に水洗し、乾燥後 $1260\sim 1280^\circ$ のもとに空氣を $500\sim 600$ ml/min の程度に

** 名古屋大學工學部工業分析化學教室

* 昭和 24 年 11 月本會名古屋大會に發表

通じつつ 25~30 分間空焼きしてより使用せねばならない。若しこの処理が不充分であると、ボートより相当量の基性酸化物が飛散して燃焼管、キャップ等に附着し、さらにその一部は吸収液中に入つてその酸度を低下せしめた結果に低値を與えることとなる。

燃焼に際して Mg, Ca 等の酸化物が飛來することを認めている報告を見るが⁽¹⁾著者等の見解ではこれは試料の燃焼が餘りにも急激に過ぎるか、あるいは試料よりむしろボートから來るものが多いもののように思われる。従つて試料の燃焼條件を適當にすることがこの問題に對して肝要である。

なお燃焼管は清淨に保つ點より考へてボートの空焼きに使用後は充分これを酸にて洗滌するか、あるいはボートの空焼きに用いる燃焼管と實際に試料燃焼に使用するものとは別にすることが好ましい。

2. 完全燃焼の爲の各種の條件

ボート中に幾分かの硫黄が残留することはすでに池上氏等⁽¹⁾によつて明かにされている。これを完全に燃焼驅逐せんとし Table 1 に示すごとく各種の條件に検討を加えた。

Table 1 (Sample: Gray cast iron S=0.174%)

Exp. No.	Wt. of Sample Taken (g)	Flux Used (g)	Comb. Time Required (min)	Number of Experiment	Sulfur Found (%)		
					Max. Value	Min. Value	Mean Value
1(a)	1	Pb ₃ O ₄ : 1	30~75	12	0.138	0.092	0.111
2	0.5	" 0.5	35~80	9	0.157	0.077	0.117
3	"	" 1	40~55	5	0.131	0.018	0.081
4	"	B ₂ O ₃ : 0.5	40~60	5	0.123	0.101	0.113
5	0.2	" 0.2	45~50	3	0.157	0.142	0.149
6	0.6	" 0.5	35~80	7	0.162	0.149	0.155
7	0.5	" 0.2	20~30	3	0.172	0.169	0.170
8	0.2	" "	15	3	0.177	0.161	0.169
9	"	" "	20	2	0.179	0.176	0.177
10	"	" "	35	5	0.182	0.167	0.176
11(b)	"	" "	20	1	—	—	0.175
12(c)	"	" "	"	1	—	—	0.163
13	"	—	"	1	—	—	0.166
14	"	—	30	3	0.176	0.174	0.175
15	"	—	40	1	—	—	0.174

(a): O₂ was applied. (b): Temp. 1200° (c): Temp. 1100°.

この實驗結果をもとにしてそれぞれの條件につき順次説明する。

(i) 助燃劑: 比較的短時間内に試料の完全燃焼を期するため、助燃劑は常に添加することが望ましい。これに關しては Pb₃O₄ と B₂O₃ について検討を加えた。

Pb₃O₄ を用いた場合は Exp. No. 1, 2, 3 に示すごとく結果は再現性に乏しく、又キャップに灰白色附着物がしばしば認められたが、B₂O₃ を用いたときはこの事實は認められず (Exp. No. 4, 5) 結果の再現性も比較的良好である。

助燃劑添加量は Exp. No. 2, 3 に示すごとく多過ぎると結果不良となる。従つて常に試料採取量よりも少量にして置くのがよい。

試料中に相當量の Mg, Ca 等を含有する場合にも、助燃

劑に B₂O₃ のごとき酸性物質を使用し、かつ燃焼速度に注意を拂うならば MgO, CaO 等の混入⁽¹⁾をも防止し得ると思われる。

(ii) 試料: 試料の粒度は 12~32 メッシュ程度の切削屑が最も燃焼に好都合であり細粉になると却つて完全燃焼に時間を要する。又試料採取量は原則として 0.1~0.2 g とする (Exp. No. 9, 10, 11, 14, 15 参照)。これ以上になると低値を與える傾向を生ずる (Exp. No. 6, 7 参照)。試料が細粉となると、0.1 g 程度を採取し 30 分以上を必要とするもののようである。

(iii) ボート: 粘土製のものを充分清淨處理を施して用うべきは前述の通りであるが、その大きさは有効底面積 110×8 mm 程度の大型のものをを用い、試料を出来るだけ分散して置くことが望ましい。

(iv) その他の條件: 應用温度は高い程よく (Exp. No. 11, 12 参照)、人體 1250° 以上とするのが好ましい。試料の種類、粒度及びその採取量等に影響されるようであるが燃焼に要する時間は大體 20~40 分間である。

空氣の流速は最初 100 ml/min の程度とし、5~15 分毎

に約 100 ml/min 宛増大して 400~500 ml/min にて 5~10 分間保持して燃焼を完了する。要するに特に白煙の發生を著しくしない程度で増大することが肝要である。

3. ガスの送入方法

試料は高炭素かつ高硫黄である點にかんがみ、燃焼初期の生成ガスは硫黄について濃厚な状態にありその逸失には嚴重な注意が拂われねばならない。温度上昇に伴うキャップ磨合せ部分の微細なる不均一は、たとえ低温においては充分氣密であるも又キャップに外壓を加うるも實驗の進捗と共に多少の空隙を生じガスの逸失を招く結果となる。しかも磁製燃焼管を使用した場合に往々にして生ずることあるべき所謂毛割れ等を考慮して、空氣の送入には壓入するよりも裝置の最後から吸引するのが合理的である。Exp. No. 1~5 は壓入したもので 6 以下のものはすべて吸引によつた。

(1) 池上, 神森, 守田, 本誌, 11, (1947) No. 11—12, p 45.

4. 比較的低硫黄試料並に燃焼時間の短縮に関する検討

Table 12 に示す數値より明かなごとく試料採取量を 0.2 g 以上に増加することは好ましくない、硫黄含有量の低下

「試料」
0.1~0.2 g
(12~32 メッシュ)

有効底面積 110×8 mm 程度の大型粘土製ボートの充分清淨處理を施したものに採取、

Table 2 (Sample: Gray Cast Iron. S=0.075%)

Exp. No.	Wt. of Sample Taken (g)	Flux Added (g)	Rate of Air Introduced (ml/min)	Time of air Introduced (min)	Rate of O ₂ introduced (ml/min)	Time of O ₂ introduced (min)	Sulfur Found (%)	Difference (%)
16	0.5	0.2	100~200	5	400	5	0.052	-0.023
17	"	"	200	"	"	10	0.044	-0.031
18	"	"	100~200	10	300~400	"	0.041	-0.034
19	0.25	"	300~400	15	—	—	0.049	-0.026
20	"	"	200~400	20	—	—	0.043	-0.032
21	"	"	300~400	25	—	—	0.059	-0.016
22	0.2	"	400	"	—	—	0.051	-0.024
23	0.16	0.15	200~500	"	—	—	0.059	-0.016
24	0.2	0.2	300~400	30	—	—	0.065	-0.010
25	"	0.15	200~500	35	—	—	0.075	±0.000
26	0.5	0.2	100~400	25	—	—	0.067	-0.008
27	0.2	"	"	35~40	—	—	0.077	+0.002

に伴い、所要燃焼時間はむしろ増大するものである。0.2 g 採取に對し、0.1% 以下の硫黄を含むものにおいては常に 35 分以上の燃焼を必要とした。

燃焼所要時間の短縮に關しては (i) 燃焼初期に於て空氣を用ひ、5~10 分後酸素に切替へる。 (ii) 空氣の流速を増加することにより燃焼速度を増す。の 2 點に關し検討を加えた。 (i) に關しては Exp. No. 16~18 に示すごとく、結果は不良であつた。これ等の實驗において空氣を酸素にて切替へた際急激な燃焼を起し、著しく酸化鐵が飛散してキャップに附着するばかりでなく吸收管中にまで相當量が混入し、滴定に際し指示薬の呈色を妨害することもしばしば起つた。従つて燃焼はやはり空氣のみによるのがよいと言へる。 (ii) に關しては、Exp. No. 19~25 に示すごとく空氣の流速をかなり増大するも所要時間には殆んど影響なく、Exp. No. 26, 27 に示すごとくに 100 ml/min より徐々に増大するのがよいと思われる。いう迄もなく Exp. No. 19~25 においては空氣流入速度最初より大なる關係上 Exp. No. 26, 27 に示したものよりも比較的に白煙の生成は多い。

III. 實驗指針

以上得たる結果を綜合して、次に示す指針をたて、これを實際試料に試みたが、常に好結果を得ることが出来た。

助燃劑として、B₂O₃ 0.1~0.2 g を試料の上よりふりかけ、

燃焼管 (約 1100°) に裝入し、直ちに裝置全體を連結して、空氣を通ずることなく 2~3 分間保持しつつ、溫度上昇 (約 1200°)、

次で裝置の最後部より吸引することにより空氣を通じ、

100 ml/min 5~10 分
200 " 5~10 " } 計 20~40 分
300 " 5~15 "
400 " 5~10 "

のごとく數段に分け、特に白煙生成に注意を拂いつゝ流速を増大する。

燃焼終了後、キャップその他を充分に洗ひ込んで、吸收液をビーカーに移し、

メチルレッド又はアリザリンスルホン酸ソーダ溶液 3 滴を加え、

NaOH 標準溶液 (N/100) にて滴定。

結果算出

なお、H₂O₂ 吸收液の濃度は、0.5% で充分で、CuCl₂ 溶液 (0.0085 g CuCl₂ · 2H₂O/L) 10 ml の添加のもとにその 60 ml を用いた。又指示薬の濃度等はすべて學振制定の通りである。なお又硫黄の吸収は第一番目の吸收管にてほぼ完全に行われるものごとくである。

この指針によつて得たる實驗結果は、Table 3 に示すごとく充分満足し得るものと思われる。表中 Exp No. 35 に

Table 3

Exp. No.	Sample	Wt. of Sample Taken (g)	B ₂ O ₃ Added (g)	Comb. Time Required (min)	Sulfur content		Difference (%)
					Standard (%)	Found (%)	
28	Gray Cast Iron.	0.2~0.25	0.2	30	0.129	0.132	+0.003
29	"	0.1	0.1	20	0.266	0.265	-0.001
30	"	"	"	30	0.473	0.469	-0.004
31	White Pig Iron.	"	"	25	0.382	0.384	+0.002
32	"	"	"	35	0.320	0.329	+0.009
33	"	0.15	"	35	0.307	0.308	+0.001
34	"	0.2~0.3	0.2	20	0.229	0.235	+0.006
35	Gray Cast Iron.	0.3	"	40	0.019	0.020	+0.001

示したものは、約0.03%の Mg を含有する試料であつてかくのごとき種類の試料に対しても結果は満足であつた、

IV. 結 語

燃焼法により銑鉄あるいは鑄鉄中の硫黄を定量する際低値を與へる原因に關し (i) 煙霧質生成の抑制 (ii) 完全燃焼の爲の各種の條件 (iii) ガス洩れの防止 (iv) 比較的

硫黄試料に關しての燃焼所要時間の短縮に關する検討などの問題について研究を進め満足なる結果を與える實驗指針をたて、これにより得られたる數種の試料についての實驗結果を示した。

終りにのぞみ終始御熱心な御指導を賜つた石丸教授に心から感謝すると共に、東海高熱工業株式會社、豊田自動織機製作所の二社の御支援に對し深甚の謝意を表する。