

スラッグ及び鑛石等の FeO 定量における硫化物の
影響による誤差の大きさについて*

池上卓穂** 守田正二**

Takuho Ikegami and Shōji Morita: On the Error Caused by the Reducing Effect of Sulphide on Ferric Iron in Determining FeO in Slag and Iron Ore. The amount of error caused by reducing effect of sulphide on ferric iron in determining FeO in slags and iron ores was examined and estimated with the artificial sample prepared by mixing FeCl_3 solution and CaS or MnS. The results obtained showed that the error was proportional to the amount of sulphide sulphur and ferric iron contained in the sample, but was almost to the kind of sulphide. These results having been applied to actual samples, the error included in the analytical value of FeO was found to be less than about +2% at most in the case of ordinary basic open-hearth slags which were low in Fe_2O_3 and sulphide (sulphur content, but amounted to 7~70% in the case of pyrite cinder and some iron ores which were relatively high in Fe_2O_3

* 日鐵八幡製鐵所技術研究所

** 昭和23年4年月本會東京大會に發表

and sulphide contents, except for such special case as gumma ore in which the content of HCl-soluble sulphide sulphur was nearly zero and therefore the error in FeO value might be considered to be zero.

(Received December 23, 1949)

I. 序 言

スラッグおよび鑛石中の FeO 定量は現在 CO₂ 氣流中にて HCl, H₂SO₄ または H₂SO₄+HF にて分解後直ちに KMnO₄ 標準液で Fe⁺⁺ を滴定しこれを FeO に換算する方法によつてゐる。所がこの方法には一般に次の四つの誤差が考えられる。即ち(1) 試料調製または溶解時 FeO の第二鐵への酸化(−の誤差), (2) FeO 以外の第一鐵化合物より生ずる Fe⁺⁺ の加算 (+の誤差), (3) 溶解の時共存する第二鐵が第一鐵に還元される様な場合, 例えば硫化物から生じた H₂S により Fe⁺⁺⁺ が Fe⁺⁺ に還元される様な場合 (+の誤差), (4) 滴定時 KMnO₄ 標準液を消費する様な物質, 例えば VIII, 有機物, 硫化物の共存 (+の誤差)。これ等の誤差の大きさについてはスラッグ, 鑛石については未だ論じられたものなく唯 Silicate Rocks の場合については Hillebrand⁽¹⁾ の詳細な研究があつてこれが参考にされるのであるが両者は組成において些か異り後者の場合をそのまゝ前者に適用し得ないこともある。例えば硫化物の影響であるが, 一般に火成岩中の硫化物硫黄量は少く平均 0.05~0.07% であつてその影響は考慮する必要はなく⁽²⁾ 試料溶解時に生成する H₂S も第二鐵を還元することなく追ひ出されるであらう⁽³⁾ といわれているがスラッグや鑛石の場合には前者の 5~10 倍も硫化物硫黄を含むことが屢々あるのでその影響も前者の様に無視出来ないのではないかと考えられる。そこで本報告では上述の誤差の中第三の H₂S による誤差について調べて見ることにした。若し H₂S にならない様な硫化物があつてこれが滴定時標準液に作用する場合には KMnO₄ 標準液の代りに酸化力

〇弱い K₂Cr₂O₇⁽²⁾ または NH₄VO₃⁽³⁾ 標準液を使用すればこのための誤差は幾分か減少するであらう。

II. 實驗並に考察

試料が酸に溶解する時, 硫化物硫黄が悉く H₂S になるか, また發生した H₂S がどの程度に第二鐵に作用するかは試料中の諸成分の含有状態, 試料の溶解状況によつて當然異なる筈であるがその過程を實際試料について定量的に明かにすることは困難である。試料中の Fe₂O₃ の溶解速度と硫化物のそれと異なる場合前者が後者より遅い場合は硫化物の影響は問題にならないが, 若し逆に早い場合には發生する H₂S が Fe⁺⁺⁺ に有効に働くことになり影響も大きくなるであらう。そこで一例として硫酸滓について當つて見ることにした。即ち試料 0.5 g を乾燥フラスコにとり HCl (1:1) 30 cc を加え CO₂ 氣流中にて加熱分解し發生するガスを空瓶を経て H₂S 吸収液 (JES 炭素鋼硫黄定量用) 中に導き發生する H₂S を定量した (Table 1 中 (C))。次に分解瓶中の液は残渣と共に濾紙上に移して濾過, 可及的少量の温湯にて洗滌し, 濾液及び洗液は元の分解瓶の中に入れ CO₂ 氣流中にて約 5 cc に蒸發, 冷却後約 200 cc に稀釋し KI 約 8~9 g を加え 1 分間攪拌し遊離した沃素を N/10 Na₂S₂O₃ 標準液で滴定し終點近くで澱粉溶液を加え更に滴定を續け溶液の青色が消失後 50% 以内に加温し青色を再發色せしめ再び N/10 Na₂S₂O₃ にて青色の消失するまで滴定し次式により溶解した Fe₂O₃% を求めた (Table 1 中 (A)⁽⁴⁾。

$$\frac{N/10Na_2S_2O_3(cc) \times N/10Na_2S_2O_3 1 cc \text{ の } Fe_2O_3 \text{ 相當量}(g)}{\text{試料}(g)} \times 100 = Fe_2O_3\%$$

Table 1

Sample	Time of Dissolution min	(A)	(B)	(C)	(D)	(C+D)		
		Amount of Fe ₂ O ₃ Dissolved %	Amount of Soluble Sulphide Sulphur in Residue %	Amount of Sulphide Sulphur Absorbed in Absorbing Solution %	Amount of Sulphide Sulphur Reacted with Ferric Fe %	Amount of Soluble Sulphide S Dissolved %	(A) Total Fe ₂ O ₃ %	(C+D) 0.869 %
Pyrite Cinder	0	0	0.86 ₉					
Total S 3.97%	1	18.60	0.85 ₀	trace	0.01 ₉	0.01 ₉	26	2.2
Total Sulphide S 2.16%	2	33.21	0.84 ₅	trace	0.02 ₄	0.02 ₄	46	2.8
Total Fe 59.77%	3	65.60	0.68 ₀	0.05 ₀	0.13 ₉	0.18 ₉	91	21.6
Fe ₂ O ₃ 72.17%	4	67.50	0.53 ₅	0.11 ₄	0.22 ₀	0.33 ₄	93	38.4
FeO 11.92	5	70.30	0.49 ₉	0.13 ₅	0.23 ₅	0.37 ₀	98	42.5
Note : Value of Fe ₂ O ₃ is obtained by usual method.	6	70.40	0.32 ₅	0.20 ₀	0.34 ₄	0.54 ₄	98	62.5
	7	71.47	0.21 ₈	0.24 ₈	0.40 ₃	0.65 ₁	99	74.5
	8	71.95	0.08 ₁	0.34 ₁	0.44 ₃	0.78 ₄	99.8	91.2

(1) Hillebrand. United States Geol. Surv., Bull. 700 (1919), 189.

(2) Kolthoff, Sandell, Text-Book of Quantitative Inorg. Analysis, (1936), 709.

(3) 棒, 日本化學會誌, 68 (1947), 94.

次に濾紙上の残渣は濾紙と共に分解瓶に入れ亜鉛片 5g を加え HCl (1:1) 70 cc を加え發生法によつて残渣中に殘留する硫化物硫黄を定量した (Table 1 中 (B)). 上述の定量法を用いて試料の溶解時間を種々に變えて溶解した Fe_2O_3 および硫化物硫黄を定量して兩者の溶解の速さを比べて見たのである. 勿論この場合問題となる硫化物硫黄というのは HCl にて分解, H_2S を發生する所謂可溶性のものである. 結果は Table 1 に示す如くである.

Table 1 中 (B) の Amount of soluble sulphide S in residue の欄の第一行目の値 0.86g は正規の發生法により定量した値でこの方法によつて H_2S となり得る硫化物硫黄が 0.86g% あることを意味するものである. 次に試料中の全可溶性硫化物硫黄 0.86g% と残渣中に定量された可溶性硫化物硫黄 (B)% との差が溶解したことになるが溶解した硫黄の中, 吸収液に捕集されなかつた硫黄即ち $0.86g - (B) - (C) = (D)$ にて示される (D) を溶解後第二鐵イオンと作用したものと考えたわけである. それで Table 1 中 Fe_2O_3 の溶解した割合は右より二番目の $\frac{(A)}{\text{Total } Fe_2O_3}$ の欄に示され, 溶解した硫化物硫黄の割合は最終の $\frac{(C) + (D)}{0.86g}$ の欄に示されてある. Table 1 の結果を圖示すると Fig. 1 の如くである.

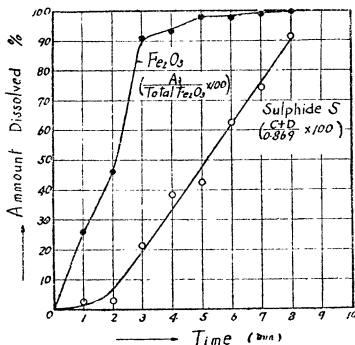


Fig. 1

Table 1 および Fig. 1 の結果から考えると Fe_2O_3 の方

が遙かに早く溶解し Fe_2O_3 が 100% 溶解した時可溶性硫化物硫黄は 90% しか溶けていない. それ故この場合は硫化物硫黄の 90% は少くとも第二鐵イオンの還元に有効に働くものと考えられよう. 次に硫化物を含む試料が漸に溶解する場合どれくらい第二鐵が第一鐵に還元されるかを調べて見た. この實驗では便宜上合成試料を用いたので大體硫化物の作用が最もよく及ぶ様な状態にあつて試料の種類によつては本實驗に示される程の影響はないかも知れないが上の硫酸滓の様に酸化鐵の方が硫化物より先に溶解する様な場合には實情と大差ないと考えてよいであらう.

實驗操作: 鹽化鐵溶液 (1 cc 中に Fe_2O_3 として 5 mg を含む, 従つて本液 1 cc をとれば Fe_2O_3 を 1% 含む實際試料を 0.5 g 採取したのに相當する) の適當量を 500 cc 圓錐フラスコにとりフラスコ内の空氣を CO_2 にて置換しこれに CaS (全 S 16.77%, 硫化物 S 6.84%) の適當量を加えこれに濃 HCl 10 cc を加え CO_2 を通じながら約 15 分間加熱, 反應終了後室温に冷却, ラインハルト氏硫酸マンガソ液 10 cc を加え水にて約 300 cc に稀釋後 N/10 $KMnO_4$ 標準液 (1 cc = 0.00740 g FeO) にて生成した第一鐵を定量した. CaS のみについて同様に操作し空試驗を行いその値 (CaS 0.5g につき N/10 $KMnO_4$ 液 0.50 cc) を控除した. 唯この實驗において H_2S が第二鐵と作用後 SO_4 に迄酸化されておれば問題はないが若し SO_3 に止つていいるものがあるとそれだけ誤差を生ずるのでこの點を確めるために酸化鐵粉 0.5 g と CaS 0.5844 g との混合物をとり HCl (1:1) 30 cc を加え CO_2 を通じながら加熱溶解 (約 5 分にて溶解完了) し引續き加熱時間を 0 分, 10 分, 15 分と變えて滴定を行つて見たのにそれぞれ N/10 $KMnO_4$ 25.70 cc, 25.40 cc, 26.30 cc を要し加熱時間の長短に不拘, 滴定 cc 數が略等しい結果を示した. これは加熱によつて SO_2 の損失はなく従つて SO_3 等の殘存の懸念のないことを示すものと考えてよいであらう. 實驗結果を Table 2 に示す.

Table 2 において Fe_2O_3 60% の場合は S 0.60% 以上,

Table 2

Expt. No.	Volume of $FeCl_3$ Soln. Taken cc	Fe_2O_3 Calculated as Against 0.5g of Sample %	CaS Taken g	Sulphide S Calculated as Against 0.5g of Sample %	Req. Vol. of N/10 $KMnO_4$ cc	Amount of FeO Formed by Reduction of Fe^{+++} Calculated as Against 0.5g of Sample %	Amount of FeO Theoretically to be Formed by Reduction of Fe^{+++} Calc. as Againsts 0.5g of Sample %
I	5	5	0.0073	0.10	0.05	0.07	1.8
	"	"	0.0146	0.20	0.10	0.14	3.6
	"	"	0.0292	0.40	0.20	0.30	4.5
	"	"	0.0438	0.60	0.30	0.44	4.5
	"	"	0.0584	0.80	0.30	0.44	4.5
	"	"	0.0976	1.20	0.40	0.59	4.5
	"	"	0.1168	1.60	0.40	0.59	4.5
	"	"	0.1461	2.00	0.45	0.67	4.5
	"	"	0.2922	4.00	0.50	0.75	4.5
	"	"	0.5844	8.00	0.60	0.89	4.5

(Table 2 Continued)

Expt. No.	Volume of FeCl ₃ Soln. Taken cc	Fe ₂ O ₃ Calculated as Against 0.5g of Sample %	CaS Taken g	Sulphide S Calculated As Against 0.5g of Sample %	Req. Vol. of N/10KMnO ₄ cc	Amount of FeO Formed by Reduction of Fe ⁺⁺ Calculated as Against 0.5g of Sample %	Amount of FeO Theoretically to be Formed by Reduction of Fe ⁺⁺⁺ Cals. as Against 0.5g of Sample %
II	10	10	0.0073	0.10	0.10	0.15	1.8
	"	"	0.0146	0.20	0.25	0.37	3.6
	"	"	0.0292	0.40	0.30	0.44	7.2
	"	"	0.0438	0.60	0.40	0.59	9
	"	"	0.0976	1.20	0.60	0.89	9
	"	"	0.1461	2.00	0.70	1.18	9
	"	"	0.2922	4.00	0.90	1.32	9
	"	"	0.5844	8.00	1.00	1.43	9
III	20	20	0.0073	0.10	0.15	0.22	1.8
	"	"	0.0146	0.20	0.25	0.37	3.6
	"	"	0.0292	0.40	0.40	0.57	7.2
	"	"	0.0438	0.60	0.60	0.89	10.8
	"	"	0.0976	1.20	0.80	1.18	18
	"	"	0.1461	2.00	1.00	1.48	18
	"	"	0.2922	4.00	1.90	2.81	18
	"	"	0.5844	8.00	2.70	4.00	18
IV	30	30	0.0073	0.10	0.20	0.30	1.8
	"	"	0.0146	0.20	0.40	0.59	3.6
	"	"	0.0292	0.40	0.70	1.04	7.2
	"	"	0.0438	0.60	1.00	1.48	10.8
	"	"	0.0976	1.20	1.40	2.07	21.6
	"	"	0.1461	2.00	2.10	3.11	27
	"	"	0.5844	8.00	4.30	6.07	27
V	20 *	40	0.0073	0.10	0.20	0.30	1.8
	"	"	0.0146	0.20	0.40	0.59	3.6
	"	"	0.0292	0.40	0.70	1.04	7.2
	"	"	0.0438	0.60	1.00	1.48	10.8
	"	"	0.0976	1.20	2.30	3.40	21.6
	"	"	0.1461	2.00	3.10	4.59	36
	"	"	0.5844	8.00	8.30	11.85	36
VI	25 *	50	0.0073	0.10	0.20	0.30	1.8
	"	"	0.0146	0.20	0.40	0.59	3.6
	"	"	0.0292	0.40	0.70	1.04	7.2
	"	"	0.0438	0.60	1.30	1.93	10.8
	"	"	0.0976	1.20	2.50	3.70	21.6
	"	"	0.1461	2.00	4.40	6.52	36
	"	"	0.5844	8.00	9.00	13.32	45
VII	30 *	60	0.0438	0.60	1.30	1.93	10.8
	"	"	0.0976	1.20	3.00	4.44	21.6
	"	"	0.1461	2.00	4.40	6.52	36
	"	"	0.5844	8.00	11.00	16.28	54
VIII	35 *	70	0.0976	1.20	3.00	4.44	21.6
	"	"	0.1461	2.00	4.30	6.36	36
	"	"	0.5844	8.00	15.00	22.00	63

* Twice as conc. as the solution used in expt. No. I—IV

Fe₂O₃ 70% の場合は S 1.20% 以上の場合を示してあるがこれ以下の S % の場合については Fe₂O₃ 40% 或は 50% の場合と變らない結果を得たので省略した. Table 2 の最後の欄に示した FeO の理論生成量については後に説明する.

次に CaS の代りに MnS (全 S 35.00%, 酸可溶の硫化物

=0.179 即ち 0.18% の FeO が還元生成することになるのでこれによつて算出した値である. 普通分析化学において酸性溶液における H₂S による第二鐵の還元反應は次式
H₂S + 2FeCl₃ → 2FeCl₂ + S + 2HCl.....(b)

によつて起り硫黄を析出するとされているが著者等の實

Table 3

Expt. No.	Volume of FeCl ₃ Soln. Taken cc	Fe ₂ O ₃ Calculated as Against 0.5g of Sample %	MnS Taken g	Sulphide S Calculated as Against 0.5g of Sample %	Req. Vol. of N/10 KMnO ₄ cc	Amount of FeO Formed by Reduction of Fe ⁺⁺⁺ Calculated as Against 0.5g of Sample
						%
IX	20	20	0.0015	0.10	0.15	0.22
	20	20	0.0029	0.20	0.30	0.45
	20	20	0.0058	0.40	0.45	0.59
	20	20	0.0087	0.60	0.60	0.89
	20	20	0.0176	1.20	0.75	1.11
	20	20	0.0294	2.00	1.10	1.63
	20	20	0.0588	4.00	2.00	2.96
	20	20	0.1176	8.00	3.00	4.44

S 34.07%) 粉末を添加してその影響を見た結果を Table 3 に示す. 以上の實驗は第二鐵鹽として溶液中に含まれた FeCl₃ を用いたので次に實際の試料に近からしめるため第一鐵, 第二鐵を含む固體試料について實驗する目的で酸化鐵粉を水素氣流中で約 500° に加熱還元處理をした FeO + Fe₂O₃ 混合物 (FeO 28.22%, Fe₂O₃ 62.15%, 全 S 0.12%, 硫化物 S 0.10%, 但し FeO は従來の方法により定量) 0.5g をとりこれに CaS の適當量を加え CO₂ 氣流下に HCl(1:1) 30 cc を加えて加熱溶解(約 5 分にて溶解す) した後約 15 分引續き加熱し冷却後水にて 300 cc に稀釋, これに硫酸マンガン溶液 10 cc を加え N/10 KMnO₄ 標準液にて滴定した結果を Table 4 に示す.

Table 1 の最終欄に比較のために FeO の理論生成量を示しておいたが, これは發生した H₂S が次式に従つて第二鐵を還元したとすれば H₂S + 4H₂O + 8FeCl₃ → 8FeCl₂ + H₂SO₄ + 8HCl.....(a) 硫化物として存在する S の 0.01%

Table 4

Expt. No.	Iron Oxide Sample Taken g	Amount of Fe ₂ O ₃ in Sample %	CaS Taken g	Sulphide S Calculated as Against 0.5g of Sample %	Req. Vol. of N/10 KMnO ₄ cc	FeO Found	Amount of FeO Formed by Reduction of Fe ⁺⁺⁺ Calc. as Against 0.5g of Sample %
						%	%
X	0.5	62.15	0	0.10	19.50	28.22	0
	"	"	0.0146	0.10 + 0.20	20.00 19.80	28.98 28.61	0.76 0.39
	"	"	0.0438	0.10 + 0.60	20.40 20.20	29.46 29.20	1.24 0.98
	"	"	0.0976	0.10 + 1.20	21.10 21.00	30.43 30.40	2.21 2.18
	"	"	0.1168	0.10 + 1.60	21.90	31.68	3.46
	"	"	0.1461	0.10 + 2.00	22.20 22.20	32.10 32.10	3.88 3.88
	"	"	0.5844	0.10 + 8.00	25.00 25.20	36.15 36.40	7.93 8.18

$$\text{からは } 0.01 \times \frac{8\text{Fe} \times \left(\frac{\text{FeO}}{\text{Fe}}\right)}{\text{S}} = 0.01 \times \frac{8 \times 55.8 \times 1.2865}{32}$$

(5) Mellor, Thompson, A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis, (1938), 515.

元生成する FeO %は FeCl₃ 溶液の場合の約半分である。これは酸化鐵が溶解するのに時間を要するので始めから溶

むスラグ、鑛石等の FeO を定量するとき若し試料が第二鐵を含む場合は、試料分解時に生成する H₂S が第二鐵と作用して第一鐵を生成するための誤差が生ずるがこの誤差は試料中の硫化物と第二鐵との量が多くなる程一般に大きくなるが、その大きさは試料の溶解状況によつて異り例えば或る硫酸滓の如く第二鐵の方が硫化物より溶け方が速い様な試料では H₂S が一層有効に作用するためこの誤差は大きくなるべく、酸化鐵の如く硫化物より溶解が遅い様な試料では酸化鐵が溶け終るまで 逃損する H₂S が多いから、この誤差は小さくなるであらう。従つて個々の試料についてこの誤差の大きさを推定して FeO 定量値に補正することは困難であるが Table 2~4 及び Fig. 2 に示した結果は第二鐵が溶液として始めから存在する場合即ち H₂ の影響の最も大きく現れる場合と考えてよいから、硫化物含有量の種々の場合における最大誤差を推定することが出来る。次に普通のスラグ、鑛石、硫酸滓についてこの誤差の推定例を Table 5 に掲げる。Table 5 から Fe₂O₃、硫化物 S の少い平爐スラグでは最大誤差は 2%以下で普通の分析の場合には硫化物の影響は無視して差し支えないであ

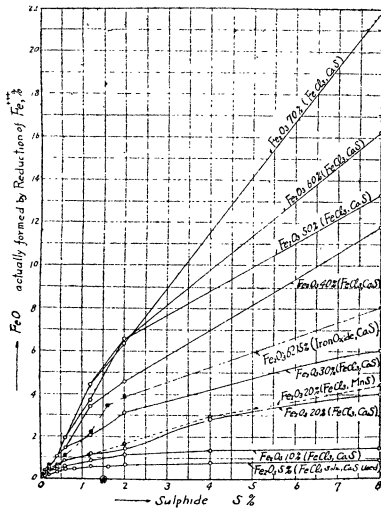


Fig. 2

Fig. 2

Table 5

Kind of Sample	FeO Det. by Usual Method	Fe ₂ O ₃	Sulphide S	Maximum Error in FeO Value Obtained by Usual Method. Estimated from Tab.2 and Fig.2	
				Amount of FeO Formed by Reduction of Fe+++	Max. Error Estimated
				%	%
B. O. H. Slag	10 20	<5 <5	0.1 ~ 0.3	0.07 ~ 0.2	0.7 ~ 2 0.3 ~ 1
Iron Ore "Gumma"	5	70	trace (total S 2.0)	0	0
Iron Ore "Akutani"	5	70	total S 1 *	3.6	70
Iron Ore "Calambayanga"	10	70	total S 0.6 *	ca. 2	ca. 20
Iron Ore "Kamaishi"	20	50	0.5 (total S 0.58)	ca. 1.5	ca. 7
"Ube" Pyrite Cinder	9	70	1.7 (total S 3.2)	5.8	64

* Value of total S used instead of the value of sulphide S which was not yet determined.

液としてある場合に比べて H₂S の作用が及び難くなるためと思われる。(4) 硫化物から生成した H₂S が悉く作用するとして算出した FeO %に比べて實際還元されて生成する FeO %はその約 1/5~1/10 である。従つて大部分の H₂S は第二鐵と作用することなく逃出するのではないかと考えられる。

III. 結 言

上述の実験結果より次の如く結論されよう。硫化物を含

らう。鐵鑛石、硫酸滓の場合には Fe₂O₃、硫化物共に多いためその誤差は甚だ大きく折角 FeO を定量してもそのまま信用し難い場合があるが群馬鑛石の如く全硫黄は 2%もあつても硫化物として含まれる硫黄が殆ど零の場合には FeO 定量値は 100%信用出来る。従つて一應各種の鑛石について鹽酸にて分解し H₂S となる硫化物硫黄を定量して見れば Table 2 及び Fig. 2 から硫化物により還元生成する FeO の最大誤差を推定することが出来る。