

還元鉄鉱石中の Si と SiO₂ の分離定量法

Separation and Determination of Silicon and Silica in Reduced Iron Ores

中 村 成 子*・館 充*

Sigeko NAKAMURA and Mitsuru TATE

1. ま え が き

最近稼動中に採取した炉内試料, または急冷後採取した試料に基づいて, 高炉の高温域の諸過程を解明する手掛りを得ようとする試みがなされている。とくにこの領域での Si の還元挙動は, それがいわゆる炉熱の状態との関連が深いことから研究者の関心を集めている。

これに関連してしばしば問題になるのは, 半還元鉄ないし鉄粒中 Si の分析精度である。これらには多くの場合原鉱中脈石成分やスラグが細かく分散して混在し, その SiO₂ の一部ないし全部をメタル中 Si として定量するおそれがあるからである。一つの解決策として試料中の CaO を分析して混入量をチェック (または脈石組成ないしスラグ組成からこれに対応する SiO₂ を計算して全 Si から差引) する事が行なわれている¹⁾²⁾。しかしながらこの方法は混入物質の不均質性や, 化学的性状の多様性からみて, 常に妥当な方法とはいえない。

半還元鉄鉱石を形成する各成分元素の状態別分離定量法はまだ確立されていないので, 半還元鉄鉱石ならびに熔融鉄粒中の Si と SiO₂ との分離定量法について研究をおこなった。

メタルと混在する酸化物を分離する方法の例として, 鋼中非金属介在物分離法がある。非金属介在物分離法は酸溶解法, ハロゲン化法, 電解法に大別され, いずれも鉄マトリックスを選択的に溶解し, 酸化物を回収分離する方法であるが, それぞれ一長一短を有し決定的な方法を見出せないまま, 今日に及んでいる。とくに SiO₂ については, その結合が化学的に安定であるため, いずれの方法でも回収できるとされている³⁾ が, 鋼中の介在物と組成も熱履歴も似ていると考えられる平炉滓ですら, その挙動は介在物と異なるという報告⁴⁾ もある。生成過程にあると考えられる熔融鉄粒中のスラグは, より複雑な挙動を示すことが予想された。

そこでハロゲン化法の一つである, 臭素メタノール溶解法について検討をおこなった。この方法は炭化物, 硫化物, 窒化物の比較的多い鋼種でもすみやかに溶解し, 得られる結果も再現性が良いといわれる。さらに, 現在半還元焼結鉄の金属鉄と FeO の分離に最も良好な方法

とされている⁵⁾ ので, 装入原料に焼結鉄を用いている当所試験高炉の試料には, この点からも有利であると考えた。

なお, 二, 三の試料については, 非金属介在物分離定量法の標準法とみなされる。ヨウ素メタノール溶解法及び E. P. M. A. による定量値との比較検討をおこないほぼ良好な結果を得たので報告する。

2. ヨウ素メタノール溶解法と臭素メタノール溶解法の比較と分析方法

1) ヨウ素メタノール溶解法と臭素メタノール溶解法との比較⁶⁾

ヨウ素メタノール溶解法は非金属介在物分離法の標準法とみなされ, S. P. の少い鋼では全酸化物がほぼ完全に分離される。特に遊離の FeO, MnO が定量可能であり真空融解法によって求めた酸素量と比較的良く一致する。しかし, 適用範囲は低炭素鋼に限られ, また空気や水による影響が大きいため, 操作は煩雑となり, 溶解に長時間を要するなどの欠点がある。

これに対し臭素メタノール溶解法は, 空気, 水の影響がほとんどなく, 操作も容易で再現性のある結果が得られている。溶解は迅速で, 硫化物, 窒化物はほぼ完全に分解するなど, ヨウ素メタノール溶解法に比べ著しく有利であるが, MnO はほぼ 90% が溶解する。

以上操作の容易さ, 溶解の迅速性などから, 日常的に多量の試料を処理するために, 臭素メタノール溶解法を選び, 主としてこの方法についての検討をおこなった。

2) 分析方法の概略⁶⁾

a. 臭素メタノール溶解法

溶解フラスコ内に試料を秤取し, 4% 臭素メタノール溶液とポリエチレン被覆回転子を入れ, マグネチック, スターを用い室温で試料を完全に溶解する。次にこれを汙過分離し, 汙液から Si を, 残滓から SiO₂ をいずれも重量法により定量する。

b. ヨウ素メタノール溶解法

試料 1g につき, ヨウ素 6g を特級メタノール 60 ml に溶かし, 溶解フラスコ内に汙過する。精製窒素 (ボンベ窒素を 550°C に加熱した還元銅網で脱酸素し, 五酸化燐, 硫酸を通し脱水) を通じ, フラスコ内の空気を置換

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

研究速報
し、すばやく試料、ポリエチレン被覆回転子を入れ、マグネチック、スターを用い室温で試料を完全に溶解する。以後の操作は臭素メタノール溶解法に準ずる。

3. 実験及び結果

1) 臭素メタノール溶解法による共存スラグ量の Si 定量に及ぼす影響

非金属存在物として存在する酸化物はごく微量であるが、炉内の半還元試料では、ほぼ原鉱の形を保つものもあり、スラグ成分または脈石成分が多量に存在すると考えられるため、スラグの共存限界について検討した。

純鉄 (99.99%) と共に高炉スラグ (SiO_2 , 35.0%) を 10%, 20% と混合溶解し、 SiO_2 が溶解するかどうか調べた。結果を表 1 に示す。高炉スラグ 10% 共存までは SiO_2 の溶解は認められない。

表 1 $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ 溶解法によるスラグ中 SiO_2 の溶解量

スラグ %	溶解 SiO_2 g
10.0	0.0004
9.9	0.0009
20.0	0.0012
20.1	0.0012

試料 純鉄 (99.99%) 高炉スラグ (SiO_2 , 35.0%)
 溶剤 $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ 4% 溶液 50 ml
 溶解時間 M. Fe が完全にとけてから 1 時間溶解継続

次に銑鉄標準試料 (Si, 1.96%) と高炉スラグを混合溶解し、炉液より Si を定量した。結果を表 2 に示す。スラグ 10% 共存の一点を除いては、良く一致している。すなわち、銑鉄とスラグとの混合試料では、臭素メタノール溶解法により Si と SiO_2 との分離定量は可能である。

表 2 共存スラグ量の Si 定量に及ぼす影響

スラグ %	Si %	SiO_2 %
0	1.94	
0	1.95	
0	1.93	
10.0	1.97	36.5
10.0	1.96	36.9
10.0	2.04	35.6
16.7	1.97	36.4
20.0	1.98	36.9

試料 銑鉄標準試料 (Si, 1.96%) 高炉スラグ
 溶剤 $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ 4% 溶液 50 ml
 溶解時間 M. Fe が完全にとけてから 1 時間溶解継続

2) 臭素メタノール溶解法による還元鉄中の Si と SiO_2 との分離定量

当所試験高炉の炉腹～羽口間から採取された試料は、原鉱の形状を保っているものでも、鉄への還元はほぼ完了し、還元率は 99% 以上に達している。しかし、 SiO_2

の還元と Si のメタルへの移行は鉄に溶解された炭素により行なわれること、そして鉄への顕著な滲炭がその溶解後に進むことから、原鉱の形状を保つ試料には Si はないものと考えて良い。事実 E. P. M. A の観察結果でも原鉱の形状を保つ半還元鉄鉱石の還元鉄中には Si は認められない。

そこで原鉱の形状を保つ試料を用い、脈石ないし生成過程のスラグ中の SiO_2 の挙動を調べた。さらに鉱石の SiO_2 分析法により、全 SiO_2 % を求め比較をおこなった。結果を表 3 に示す。

表 3 $\text{Br}_2\text{-CHO}$ 溶解法による半還元鉄鉱石中の Si と SiO_2 との分離定量

試料 No.	Si % (1)	SiO_2 % (2)	Total SiO_2 % (1+2)	鉱石分析法による Total SiO_2 %
1	2.62	2.40	8.01	7.96
2	2.72	2.28	8.10	8.07
3	2.80	2.30	8.29	8.07
4	2.80	9.34	9.34	9.40
5	2.82	9.05	9.05	9.26

試料 高炉下部採取の原鉱の形状を保つ半還元鉄鉱石
 溶剤 $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ 4% 溶液 50 ml
 溶解時間 M. Fe が完全にとけてから 1 時間溶解継続

炉液中に異常に高い Si が定量された。原鉱の形状を保つ試料の脈石ないし生成過程のスラグの場合には、分離定量法を用いても、複化合物の一部の溶解がおこるものと考えられる。しかし、分離定量法による全 SiO_2 % と、鉱石分析法による全 SiO_2 % とは良く一致し、分離による Si の損失はない。

3) 臭素メタノール溶解法による残滓中スラグ成分の挙動

半還元鉄鉱石の Si を分離した残滓から、スラグ成分である CaO , Al_2O_3 について定量をおこない、臭素メタノール溶液中でのスラグ成分の挙動について調べた。さらに同一試料について、鉱石分析法により CaO , Al_2O_3 を定量し比較検討した。結果を表 4 に示す。

表 4 $\text{Br}_2\text{-CHO}_3\text{OH}$ 溶解法による残滓中スラグ成分の挙動

残滓中 CaO %	鉱石分析法による Total CaO %	残滓中 Al_2O_3 %	鉱石分析法による Total Al_2O_3 %
1.36	10.75	1.96	1.90
1.11	10.71	1.93	1.94

これによれば Al_2O_3 は完全に不溶で残滓中に残るが、 CaO はほぼ 90% 以上が溶解する。臭素メタノール溶解法では MnO も 90% 近くが溶解することから、スラグ中の塩基性物質が溶解する事がわかる。またこの試料では、スラグ中の SiO_2 が溶解しているとみられることから、スラグ生成過程に生ずる複化合物 rankinite (3CaO , SiO_2), pseudowollastonite (2CaO , SiO_2) などの

CaO を溶解し、これに伴い SiO₂ が部分的に溶解するものと考えられる。

4) ヨウ素メタノール溶解法による還元鉄中の Si と SiO₂ との分離定量

臭素メタノール溶解法では、還元鉄中の SiO₂ が溶解しているとみられるので、臭素メタノール溶解法に比べ溶解がおだやかであり、MnO が定量可能であるヨウ素メタノール溶解法による分離を試みた。

一連の臭素メタノール溶解による実験から、還元鉄中の脈石ないし生成過程のスラグと最終スラグ(出滓スラグ)とは異なる挙動を示すことが明らかなので、最終スラグを用いての精度確認は意味がない。そこで、Si 1.96% の標準試料とシャフト中段の試料を混合溶解し Si と SiO₂ の分離定量を試みた。この結果、Si として 2.58% という値が得られ、還元鉄中の脈石ないし生成過程のスラグが溶解していることがわかる。実験(2)の試料とは異なるレベルの試料を用いたため、厳密な比較はできないが、臭素メタノール溶解法に比べ溶解の程度は少い。しかし、原鉱の形状を保つ還元鉄に存在する脈石ないし生成過程のスラグは、臭素メタノール溶液にもヨウ素メタノール溶液にも、一部溶解することが明らかである。

5) 溶融鉄粒中の Si と SiO₂ との分離定量

以上の実験から標準試料による精度確認ができないので、臭素メタノール溶解法、ヨウ素メタノール溶解法、E. P. M. A による定量値を比較検討した。

溶融鉄粒ではスラグの巨視的な混入はないが、微小な粒子をまきこんでいる。この鉄粒を希釈塩酸溶液につけ酸化皮膜を除去し、水による洗浄のち、アルコールに浸し急速に乾燥する。試料が小粒であるため、同一試料による比較分析がおこなえず、同一レベルよりとり出された個々の粒についての比較となった。なお、まきこみスラグの SiO₂ 定量もおこなった。結果を表5に示す。

表5 溶融鉄粒中 Si と SiO₂ との分離定量法 Br₂-CH₃OH 溶解法と I₂-CH₃OH 溶解法による比較

試料 No.	溶解方法	Si %	SiO ₂ %	SiO ₂ /残滓 %
1	Br ₂ 法	0.11 0.21	tr 1.02	— 65.00
	I ₂ 法	0.22 0.25	0.09 0.06	4.81 4.55
2	Br ₂ 法	0.44 0.22	0.10 0.33	17.07 43.62
	I ₂ 法	0.18 0.22	0.58 0.24	17.18 30.60

試料 羽口レベル (1: 上部, 2: 下部) 溶融鉄粒
 溶剤 Br₂-CH₃OH 4% 溶液
 I₂-CH₃OH 溶液 (I₂ 6g/CH₃OH 60ml)
 溶解時間 M. Fe が完全にとけてから1時間溶解を継続

臭素メタノール溶解法とヨウ素メタノール溶解法は良く一致している。また E. P. M. A によれば 0.3% 前後⁷⁾ であり、ほぼ一致している。すなわち、同一レベルでの溶融鉄粒中の Si 定量値は三法ともほぼ一致しており、真の値の近似値とみなすことができるであろう。

SiO₂ 定量値は大きくばらついており、Si との相関関係もみられず、残滓量に対する割合も異なるので、個々の鉄粒でスラグ組成の異なることがわかる。

4. ま と め

実験の結果以下のことが明らかとなった。

- 1) 銑鉄標準試料と最終スラグとの混合試料では、Si と SiO₂ との分離定量は可能である。
- 2) 原鉱の形状を保つ還元試料では、臭素メタノール溶解法、ヨウ素メタノール溶解法共に脈石ないし生成過程のスラグの一部を溶解する。すなわち、還元鉄中の脈石ないし生成過程のスラグは、組成、熱履歴共に似ていると考えられる最終スラグとも、異なる挙動を示す。溶解率はヨウ素メタノール溶解法がいく分少い。
- 3) 溶融鉄粒中の Si とまきこみスラグの SiO₂ との分離定量値は、臭素メタノール溶解法、ヨウ素メタノール溶解法共に良く一致している。また E. P. M. A による定量値ともほぼ一致している。臭素メタノール溶解法による定量値は、精度を確認できない欠点はあるが、真の値への近似値として用いることができる。
- 4) 臭素メタノール溶解法では原鉱の形状を保つ還元鉄中の CaO, MnO のほぼ 90% を溶解する。すなわち、スラグ中の塩基性物質が溶解し、これに伴い複化合物としての SiO₂ の一部が溶解するものと考えられるが、最終スラグについての検討が必要である。

溶融鉄粒中の Si に関して近似値を得ることができたが一連の実験結果から溶融鉄粒中のまきこみスラグも、一部溶解していると考えられるが確認していない。生成過程にあるスラグの複化合物に変化を与えず、鉄マトリクスを選択的に溶解できる方法を検討する必要がある。また臭素メタノール溶解法は炭素含量の低いものに限られているので、炭化物の Si 定量に及ぼす影響を調査する必要がある。さらに還元鉄を形成する成分元素の状態別分離定量法を確立しなければならない。

(1973年6月28日受理)

参 考 文 献

- 1) 日本鋼管技研: 学報 54 委, 1057 (1969)
- 2) R. Jon et al: C. N. R. M. No. 15, June (1968)
- 3) 大倉与三郎: 金属学会誌, 24, 289 (1960)
- 4) 大倉与三郎: 金属学会誌, 24, 293 (1960)
- 5) 富士鉄中研: 学報 19 委, 8180 (1965)
- 6) 鉄鋼化学分析全書: 第8巻.
- 7) 館・李: 学報 54 委, 1266 (1973)