

1) 脱硫・脱砒 焼成過程での脱硫, 脱砒反応は  $O_2$  ガスを添加したものでは, ほとんど進行しない. これは高温(900~1100°C)で安定な  $CaSO_4$ ,  $Ca_3(AsO_4)_2$  の生成が主原因と思われる. 脱硫は  $CO$  の添加なしの場合に, 脱砒は  $CO$  添加の場合によく進行する傾向がある. そして脱硫, 脱砒率のともに比較的良好なのは  $CO$  添加の場合である. これは酸化鉄の熱分解により生じた  $O_2$  により  $S$ ,  $As$  はいつたんその酸化物になるが, 雰囲気中の  $O_2$  分圧が低いために,  $CaSO_4$ ,  $Ca_3(AsO_4)_2$  の分解促進作用を伴うためであると考えられる. しかし還元開始時の  $CO/CO_2$  値と脱硫, 脱砒率の関係をみると,  $CO\%$  が多過ぎる場合には, 両者ともかえって起りにくいことがわかる.

2) 酸化鉄の還元 酸化鉄の還元はいずれの場合にも, それぞれの条件に対する平衡値に近い値まで還元されている. どくに注意すべきことは還元開始後約 40 分でそのときの平衡値にもつとも接近することであつて, 還元過程が進むにつれ, 平衡値より遠のく. これは平衡到達に要する時間が還元温度の低下につれて長くなることによる. 以上より還元過程の所要時間としては数十分でよいことになる. なお焼成過程において, 雰囲気に  $CO$ ,  $O_2$  のない場合でも  $Fe^{2+}$  が 30% 近くに増しているが, これはヘマタイトの熱分解によるもので, 一般的にマグネタイト以上の酸化度のものは容易に熱分解を起す傾向のあることは当然である.

3) ペレットの還元と耐圧強度 ペレットは還元作用を受ければ, それだけ耐圧強度は増加し, 少なくとも  $5\text{ kg/cm}^2$  以上のものが得られる.

#### IV. 工業化した場合の効果の予想

本方式が工業化した場合の効果の予想として, いろいろの仮定を設けて算定するとつぎのようである. すなわち部分還元鉄を電気製鉄炉に装入した場合には, 焼結鉄に比較して鉄鉄 1t 当りコークス約 70 kg, 電力約 300 kWh の節約となり, 高炉に装入した場合にはコークス約 50 kg の節約となる. そのほか主な利点として焼結困難な原料を利用したペレットに本法を用いると, 焼結用コークスが省略でき, 脱硫・脱砒もよく行なわれ, かつ製鉄の際のコークス配合量も減るので鉄鉄の品質の向上, 生産能率の増加が期待できることなどが挙げられる.

#### 文 献

- 1) 石光, 重見, 斧: 鉄と鋼, 46 (1960) 10, p. 1086

## (32) Mn 鉱石の還元に関する二, 三の実験

住友金属工業小倉製鉄所 能 勢 正 元  
 " 渡 辺 正 次 郎  
 " 中央技術研究所 ○中 谷 文 忠  
 " 小倉製鉄所 辻 達 也

### Some Experience on Reduction of Manganese Ore.

Masamoto NOSE, Shojiro WATANABE  
 Fumitada NAKATANI and Tatsuya TSUJI.

#### I. 緒 言

溶鉱炉内で Mn 鉱石がいかなる機構で還元せられるのか, また Mn 鉱石中の Mn 品位, 夾雑物などの還元におよぼす影響, さらに夾雑物である  $SiO_2$  が脈石として存在する場合と  $SiO_2$  が  $MnO$  と結合して  $MnSiO_3$  などの化合物として存在する場合その還元の難易を調べ以つて Mn 鉱石の価値判断の一助となす目的でつぎのごとき実験的研究を行なつた.

#### II. 実 験 試 料

実験に供した試料はつぎの 3 種の Mn 鉱石で, その平均分析値はつぎのごとくである.

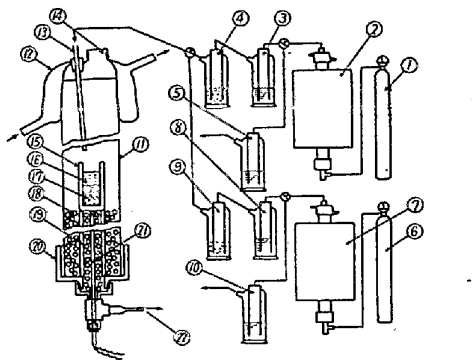
	Mn%	$SiO_2\%$	Fe%
A. 山口県産 Mn 鉱石	28.52	45.05	3.55
B. 同 上	25.75	46.80	1.52
C. 北海道産 Mn 鉱石	46.35	12.58	12.89

以上の鉱石について X 線回折および顕微鏡による調査を行なつた所鉱石の A はバラ輝石  $MnSiO_3$  が大部分を占めているが, 鉱石 B は Mn の一部は  $MnSiO_3$  となつてはいるが, 残りの大部は  $Mn_2O_3$  であり  $SiO_2$  の大部は脈石として存在する. また鉱石 C は Mn 品位もよく  $SiO_2$  の含量も鉱石 A, B に較べて少なく, Mn は  $Mn_2O_3$  として存在している.

以上の天然 Mn 鉱石のほかに電解マンガンを酸化させた  $MnO$  と純  $SiO_2$  をそれぞれ 50 モル%宛混合したものを  $N_2$  気流中で熔融して作成した  $MnSiO_3$  も実験に供した. さらに二酸化 Mn を 900°C で水素で還元した  $MnO$  と純  $SiO_2$  を混合したものも用いた.

#### III. 還元実験装置

後でのべるように Mn 酸化物は  $CO$  ガスによつて比較的容易に  $MnO$  まで還元せられるが, 約 1420°C 以上にならなければ金属 Mn に還元せられない. したがつて実験室的に作成した純 Fe-C 鉄鉄の中に Mn が還元するつぎのごとき反応は比較的低温で起るので, つぎの Fig. 1 に示すごとき装置を用いた.



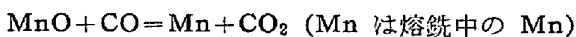
- |                        |                     |
|------------------------|---------------------|
| ① N <sub>2</sub> bomb  | ⑩ Water cooled cap  |
| ② Deoxidation furnace  | ⑪ Gas inlet         |
| ③ Pyrogallol           | ⑫ Sampling hole     |
| ④ Silica gel           | ⑬ Graphite crucible |
| ⑤ Pressure regulator   | ⑭ Mn ore            |
| ⑥ CO <sub>2</sub> bomb | ⑮ Liquid iron       |
| ⑦ Gas converter        | ⑯ Refractories      |
| ⑧ KOH solution         | ⑰ Supporter         |
| ⑨ Silicagel            | ⑱ Water-cooled cap  |
| ⑩ Pressure regulator   | ⑳ Thermocouple      |
| ⑪ Porcelain tube       | ㉑ Gas outlet        |

Fig. 1. Experimental apparatus.

IV. 実験操作

後でのべるように Mn 酸化物は CO ガスによつて比較的低温で MnO まで還元せられるが、さらに金属 Mn まで還元するには一気圧の CO で約 1420°C 以上を要するので、Mn 鉱石をガスで還元することは非常に高温を要し実験的な困難が伴う。

しかしながら熔銑の存在の下においてはつぎのような反応



はかなり低い温度で可能である。たとえば純 MnO が C の存在の下で 1 気圧の C-CO 平衡ガスによつて Mn が 1% まで還元せられる温度は約 1120°C である。したがつて Fig. 1 の装置を用い研究的に作成した純銑鉄 200g と Mn 鉱石 20g を小黑鉛ルツボに入れ清浄系をとおした CO ガスを約 0.8~1.0 l/mn の割合で流した。なお加熱はエレマ炉を用い所定の温度に達するまで N<sub>2</sub> ガスを流し実験温度に到達してから CO ガスを流し、後 30 分あるいは 1 時間ごとに約 10g の試料を吸い上げ水中に急冷し Mn, Si および C などを分析した。

V. 実験結果

1200°C, 1300°C, 1400°C における実験結果は Fig. 2, 3 に示す。Fig. 2, 3 は Mn, Si および C% を時間に対してプロットしたものである。

Fig. 2, 3 より明らかなくとく 1200°C においては熔銑中の Mn 量は鉱石 C, B, A の順に多くなつてゐる。鉱石 C は鉱石 B, A に較べて Mn 品位が非常に高かつ SiO<sub>2</sub> も脈石として存在するゆゑその還元性もつと

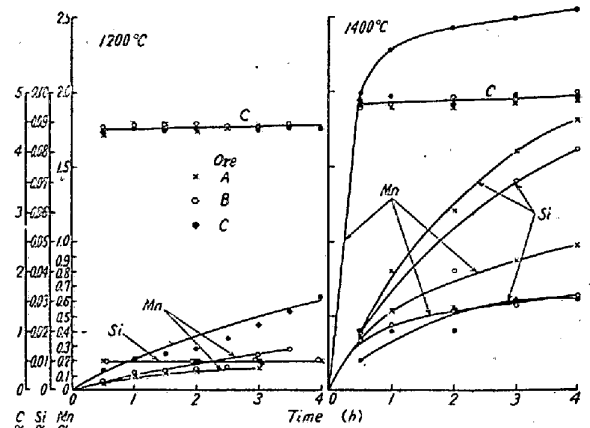


Fig.2. Reduction curves of Mn and Si at 1200°C. Fig.3. Reduction curves of Mn and Si at 1400°C.

もよい。しかし鉱石 B の方が鉱石 A に較べて Mn 品位が悪いにもかかわらずかえつてその還元性が鉱石 A よりもよい。これは MnSiO<sub>3</sub> が MnO に較べて還元性が悪いことにもとづくもので、鉱石 A は MnSiO<sub>3</sub> が大部を占めているのに対して鉱石 B は Mn 酸化物と SiO<sub>2</sub> が結合することなく混在しているためである。しかし、1300°C, 1400°C になると還元性の順位は鉱石 C, A, B の順になる。これはこの温度になると鉱石は熔融して均一な熔酸化物相となりこの熔酸化物相の MnO の活量によつてその還元が支配せられることになる。熔酸化物相の MnO の活量に関してはほとんど活用せられるべきデータはないが、鉱石 B と C ではその SiO<sub>2</sub>% がほぼ同じで、A の方が MnO% が高いためにしたがつてその活量も大であると考えても差支えない。したがつて高温においては逆に A の方が還元性が良好となつたのである。

Fig. 2, 3 はまた Si と還元時間との関係を示す。Mn に較べて SiO<sub>2</sub> あるいは MnSiO<sub>3</sub> より Si の還元は困難であり 1200°C, 1300°C ではほとんど Si は還元されず、1400°C では各鉱石ともわずかに還元せられ SiO<sub>2</sub> の多い鉱石 B, C が A よりも高い値を示している。

なお C 量は各温度でほぼ一定値を示しかつ Fe-C 二元系の C の溶解度とほぼ等しい。TURKDOGAN によれば Fe-C 融液の C 飽和量は Si および Mn などによつて影響され、Si は C の値を減じ Mn はその値を増加させるが、本実験の範囲内では Si, Mn 量とも少なくかつその影響が相殺せられ実験誤差の範囲内での影響が認められなかつた。

IV. 熱力学的考察

MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの Mn 酸化物は比較的低温でも MnO までは CO によつて容易に還元せられるが、

金属 Mn までは容易に還元されにくい。MnO が CO で還元せられるか否かはその温度で Mn-O 系の oxygen potential の方が C-CO 系の oxygen potential より大であれば還元せられ、小であれば還元せられない。

なお oxygen potential はその系の O<sub>2</sub> 平衡圧を P<sub>O<sub>2</sub></sub> とすると  $RT \ln P_{O_2}$  で示される。RICHARDSON によれば

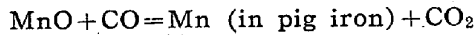
$$2Mn + O_2 = 2MnO$$

$$\Delta F^\circ_{298-1500} = -183900 + 34.63T \dots\dots (1)$$

$$2C + O_2 = 2CO$$

$$\Delta F^\circ_{298-2500} = -53400 + 41.90T \dots\dots (2)$$

上記の oxygen potential は (1), (2) 式の Free energy change に等しい。したがって (1) および (2) 式より両系の oxygen potential の等しい温度を求めると、 $T = 1693^\circ K = 1420^\circ C$  となる。すなわち Fig. 4 においてそれぞれの系の oxygen potential の交点で示される。すなわちこの温度以上で MnO は CO で還元される。つぎに MnO が熔銑と共存してつぎのごとき反応を考えてみる。



純鉄中においては Mn は理想溶液を作ることは分っている。かつ鉄中の C, Si などの Mn の活量におよぼす影響については現在の所その熱力学的データが不足しているため C, Si などの影響を無視し C 飽和銑鉄でも Mn が理想溶液として分動するものとする

$$Mn + O_2 = Mn(1\%) \dots\dots (3)$$

$$Mn(1\%) = 0.0101 N_{Mn}$$

( $N_{Mn}$  は Mn の atom fraction)

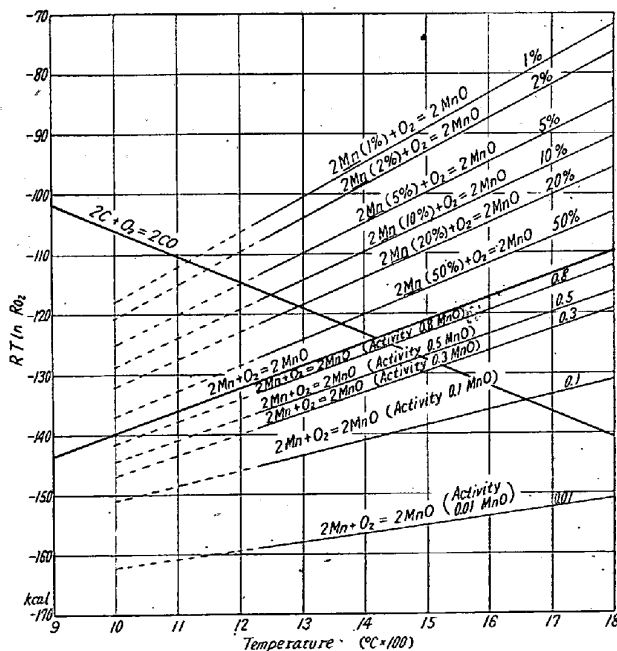


Fig. 4 Oxygen Potential of different systems.

$$N_{Mn} = a_{Mn} \text{ (} a_{Mn} \text{ は Mn の活量)}$$

$$2Mn(l) = 2Mn(1\%)$$

$$\Delta F^\circ = RT \ln a_{Mn} = RT \ln 0.0101 = -18.22T \text{ (4)}$$

Mn の融点  $1500^\circ C$  以下の温度では

$$2Mn(s) = 2Mn(l) \quad \Delta F^\circ = 6900 - 4.58T \dots\dots (5)$$

(1), (4), (5) 式から

$$2Mn(1\%) + O_2 = 2MnO$$

$$\Delta F^\circ = -190800 + 57.43T \dots\dots (6)$$

となり (2) 式と (6) 式の等しくなる温度を求めると約  $1122^\circ C$  となる。すなわち上記温度では純 MnO と接触している銑鉄は CO ガスによつて Mn が 1% まで還元される。逆にもし銑鉄中の Mn が最初から 1% 以上あると、CO ガスを流すとかえつて Mn が下つて 1% で平衡することになる。同様に Mn が 2%, 5%, 10%, 20%, 50% のときの値も計算し Fig. 4 に併記してある。

以上は純 MnO が Mn (in slag) に還元するとして計算した値であるが、MnO を含んでいるスラグから Mn を還元する場合スラグ中の MnO の活量を 0.01, 0.1, 0.3, 0.5, 0.8 として計算した値を同じく Fig. 4 に示してある。したがつてスラグ中の MnO の活量が 0.01 で Mn (1%) の場合にはほぼ両者の中間の値を採るものと推定される。

#### IV. 総 括

Mn 鉱石を CO ガスで実験的に作成した銑鉄と接触させながら還元実験を行なつた。比較的低い温度すなわち Mn 鉱石がまだ固体で存する  $1200^\circ C$  ではその還元性はもちろん鉱石中の Mn% にもよるが、Mn oxide がいかなる形で存在するかということも影響される。たとえば本実験において MnO が SiO<sub>2</sub> と結合して存する鉱石 A は Mn 酸化物が SiO<sub>2</sub> と混在する鉱石 B よりも Mn% が高いにもかかわらず還元性は悪い。しかし  $1300^\circ C$ ,  $1400^\circ C$  のとき高温では Mn 鉱石は熔融し MnO の活量によつて還元性が支配されることになる。しかし溶銑炉の実際操作の場合一定の温度で諸反応が起るのでなく、装入物は順次降下しながら次第に高温部にいたるものであり、かつたえず平衡条件を維持しているものではないから、低温度においても還元性のよい鉱石 B の方が鉱石 A よりも、Mn 鉱石としては価値があるといえる。