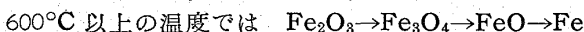
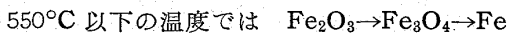


Fig. 4. Relation between the reciprocal of absolute temperature and logarithm of k/r_0d_0 .

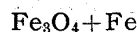
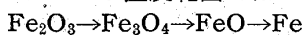
て還元速度がいちじるしく減少すると云うことと全く異なつた結果を示している.)

以上のことから還元反応の過程は



であり

550~600°C の温度範囲では



のごとく生成した wüstite が不安定のため一部は鉄に、一部は分解して Fe_3O_4 と Fe になり、このために wüstite の不安定な温度範囲では還元速度の温度上昇による増加の停滞が起るものと考えられる。

Arrhenius の反応速度定数と絶対温度との関係式

$$\ln k/dT = \Delta H_a/RT^2 \dots\dots\dots(2)$$

によると速度定数の対数と絶対温度の逆数との間には直線関係があり、この直線の勾配から活性化エネルギーが得られるので、いま k/r_0d_0 の対数と絶対温度の逆数との関係図を求めると、Fig. 4のごとく H_2 ガスの流量のいかんにかかわらずほぼ勾配の等しい直線が得られる。これらの直線の勾配の平均値から活性化エネルギーを算出すると、550°C 以下の温度では 11,200cal/mol, 550°C 以上の温度では 6,780 cal/mol の値が求められる。

文 献

- 1) 河合, 他: 鉄と鋼, 47 (1961), p1336
- 2) " : " 46 (1960), p1130
- 3) J. O. EDSTRÖM: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 175 (1953), p. 289
- 4) G. BITSIANES, T. L. JOSEPH: J. Metals, 7 (1955), p. 639
- 5) J. HENDERSON: Physical Chemistry of Process Metallurgy, (1959), Part I, p. 671

622,341,2:542,941
(21) Mn 鉱石の性状および還元に関する研究 6220/

金属材料技術研究所 理博 柳橋 哲夫
東邦電化研究室 1244~1246

浅田一雄・○新谷光二・一戸俊一・花田弘紀
Studies on Properties and Reduction of Manganese Ores.

Tetsuo YAGIHASHI, Kazuo ASADA,
Koji ATARASHIYA, Shun-ichi ICHINOHE
and Hiroki HANADA

I. 緒 言

高炭素フェロマンガンの製造にあつて、使用する原料マンガン鉱石の性状がその操業成績にいちじるしい影響をあたえることがわかつている。そこで著者らは各種マンガン鉱石の鉱物組成の決定を行ない、且つ CO および CO-CO₂ 混合ガスによる還元実験を行なつて、製煉炉内反応の解析や生産性の向上に資する目的で本研究を行なつた。

II. 実験装置および方法

a) 鉱物組成の決定

X線回折による同定を行なつたが、この方法だけでは結晶度の問題が大きく影響し万能といえないので示差熱分析と熱天秤による相変態の観察をあわせて行なつた。X線回折には North American Phillips 社の Norelco X線回折計を使用、35kV, 7mA で励起させた Fe K線をフィルターなしで用いた。示差熱分析計は島津製の自記型のもので、白金カプセル中に試料を入れ、標準試料として $\alpha-Al_2O_3$ の粉末を用いた。

b) CO および CO-CO₂ 混合ガスによる還元

応用理化製 ORK型自動記録熱天秤に CO, CO₂ ガス発生装置を組み合わせて使用した。Photo. 1 にこの装置を示す。

CO₂ ガスは市販のボムベ入りのものを用い、CO ガスはこの CO₂ ガスを加熱されている黒鉛粒層を通して発生させた。鉱石試料を石英製試料皿に秤取し、熱天秤中にセットする。CO および CO-CO₂ 混合ガスを 50 ml/mn の流速で流しつつ、炉温を 300°C/h で上昇させ、試料の重量変化から反応の模様を解析した。

c) 供試マンガン鉱石

実験に用いたマンガン鉱石は Table 1 に示す 15 種でいづれも 200 mesh 以下に微粉砕し、異物の混入は極力さけるようにした。なお、標準試料として国産化学製 MnO₂ 特級試薬を用いた。

III. 鉱物組成の決定

マンガン鉱物は非常に多種類の存在が知られており、その産出鉱床の性質(年代や成因)によつて違つていゝ。また実際用いられるマンガン鉱石としては複雑な混合相を呈することが多い。高炭素フェロマンガン原料鉱物としては酸化マンガン鉱、含水マンガン鉱、炭酸マンガン鉱、ケイ酸マンガン鉱などが重要なものである。なかでも重要な二酸化マンガン鉱には $\alpha-MnO_2$ (cryptomelane), $\beta-MnO_2$ (pyrolusite), $\gamma-MnO_2$ (ramsdellite), $\delta-MnO_2$ (birnessite) などがあり、 α 相, β 相を除くと一般に結晶性が悪く、また α 相, β 相, δ 相は

Table 1. Chemical analyses of manganese ores unit: wt%.

	Mn	SiO ₂	Fe	Al ₂ O ₃	CaO	P
India H. G.	47.87	8.36	4.86	1.63	0.10	0.236
India L. G.	39.12	7.95	11.02	4.26	1.02	0.131
South Africa H. G.	45.36	4.67	8.85	0.43	0.72	0.017
South Africa L. G.	41.47	6.28	10.41	3.98	0.10	0.135
Brazil	52.95	1.02	4.24	2.67	0.10	0.105
Ghana	49.48	8.88	3.00	3.05	0.10	0.119
Indonesia	48.11	7.24	3.84	1.88	1.34	0.093
Australia	53.54	2.75	1.78	0.49	0.10	0.028
Yakumo, A	50.37	14.84	3.61	1.00	3.06	0.012
Oe, special	48.45	8.53	11.98	0.61	1.85	0.029
Oe, common	33.97	21.98	10.12	0.66	0.94	0.015
Jōkoku, B	43.63	7.65	10.98	0.43	2.75	0.093
Jōkoku, C	34.71	14.81	10.87	1.59	2.50	0.023
Oshima	28.53	9.90	10.12	1.24	7.58	0.154
Shibetsu	45.05	12.67	1.72	2.19	2.85	0.065

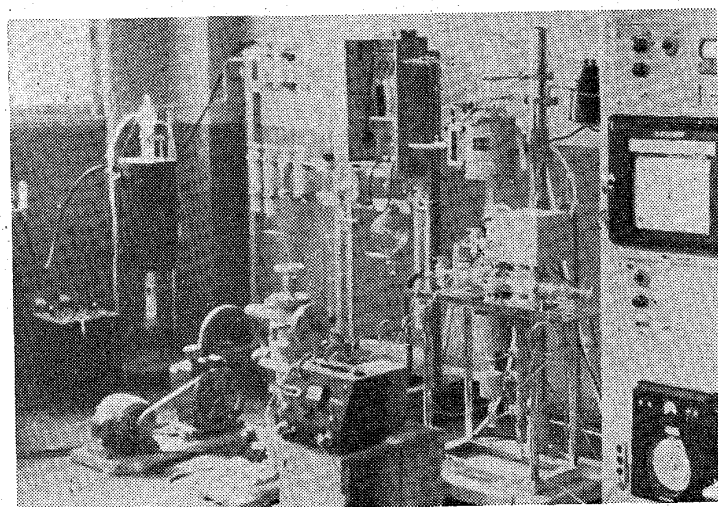


Photo. 1. Thermal balancing apparatus used for manganese ore reduction with CO-CO₂ gas mixture. (Thermal balance)

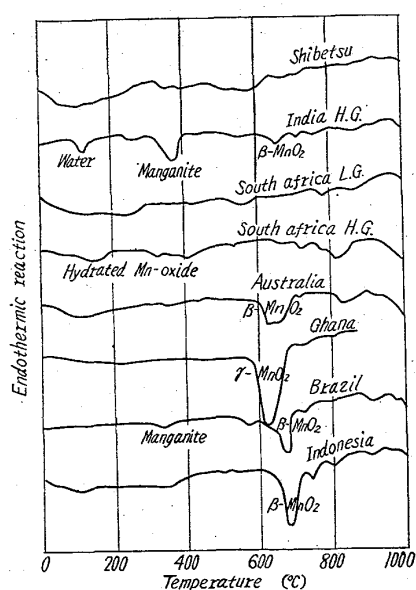


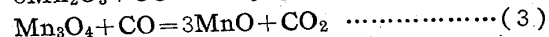
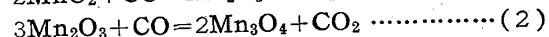
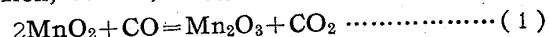
Fig. 1. Differential thermal analysis curves of some manganese ores.

X線回折における強い回折線が一致しているなど識別がなかなか困難である。Fig. 1には示差熱分析による鉱物組成の決定の例を示し、また大気中で熱天秤による相変態も観察した。これらを総合して各種鉱石に関する所見を列挙すれば次の通りである。

インド H. G. 鉱は β -MnO₂ と MnO·OH (manganite) の混合物であり、 α -MnO₂ および SiO₂(quartz) も少量存在する。インド L.G. 鉱は α -MnO₂, δ -MnO₂ があり、少量の β -MnO₂ と 3Mn₂O₃·MnSiO₃ (braunite) がある。南阿 H.G. 鉱は α -MnO₂ が主体で 3Mn₂O₃·MnSiO₃ および hydrated Mn-oxide も共存する。南阿 L.G. 鉱は結晶性のよくない α -MnO₂ で、やはり 3Mn₂O₃·MnSiO₃, SiO₂ が共存する。ブラジル鉱は α -MnO₂, β -MnO₂ の混合物で結晶性はよい。ガーナ鉱は典型的な γ -MnO₂ で SiO₂ も強く現われている。インドネシア鉱は β -MnO₂ で SiO₂ が少量ある。濠州鉱は α -MnO₂ と 3Mn₂O₃·MnSiO₃ が少量、示差熱分析では β -MnO₂ および γ -MnO₂ もみられる。八雲A鉱は α -Mn₃O₄ (hausmannite) と α -Mn₂O₃ (bixybite) との混合物で SiO₂ が共存している。大江特焼鉱は α -Mn₃O₄ が主体で MnO (manganosite) も共存する。大江並焼は α -Mn₂O₃ および MnCO₃ (rhodochrosite) の混合物である。上国B鉱は α -Mn₂O₃ が主体で少量の α -Mn₃O₄ がある。上国C鉱は MnCO₃ および α -Mn₂O₃ である。渡島鉱は 3Mn₂O₃·MnSiO₃ と hydrated Mn-oxide が共存している。士別鉱は 3Mn₂O₃·MnSiO₃ が主体である。

IV. CO および CO-CO₂ ガスによる還元

マンガン酸化物と CO-CO₂ ガスの平衡については H. Ulich, et al., の研究²⁾があり、



の各式についての平衡恒数があたえられているが、(3)式について、1,000°Cにおいて $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} = 10^3$ なる混合比のガスと平衡することが示されており、かなり CO₂

文 献

- 1) YU HARIYA: Jour. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser. 4 10 (1961) 4, p. 641
- 2) H. ULICH et ali.: Arch. Eisenhüttenw. 14 (1940) 27
- 3) 斎藤平吉: 日本鉱業会誌, No. 521 (1928), 753

662,749.2:539.4

(22) 西ドイツ製コークス 2 種の性状比較 62202

八幡製鉄所技術研究所 1246-1248
 工博 城 博・工博 井田四郎・○徳久正秋
 Comparison of Characteristics of Two Kinds of Metallurgical Coke Produced in West Germany.

Dr. Hiroshi JOH, Dr. Shiro IDA and Masaaki TOKUHISA

I. 緒 言

前に¹⁾ 優良コークス製造研究の参考資料とするため現在米国の大型高炉に使用されている数種の高炉用コークスの性状をかなり詳細に調べて報告した。その後西ドイツにおいて現在大型高炉用コークスとして使われている2種の高炉用コークスを入手したので、このコークスについても同じくいろいろの角度からその性状を調査したので報告する。

II. 実 験 経 過

1. 試料および性状比較項目

試料は Klöckner 社製 1 種と Hugo Stinnes 社製 1 種計 2 種である。これらコークスの装入炭配合割合および装入炭の性状は不明である。なおこの以前²⁾ 西ドイツ製高炉用コークスとして少量入手し、その性状を調べたことのある Friedrich Heinrich 社製コークスおよび Scholven 社製の 1 種ならびに前報で発表した Armco Steel 社製コークス 1 種と当所戸畑コークス工場製 (S36年 1 月) 1 種を比較試料とした。性状比較項目は一般性状の工業分析、イオウ、真比重、気孔率、粒度分布、潰裂強度、タンブラー強度、シャッター強度の 8 項目と特殊性状の耐圧強度、マイクロストレングス、ブリネル硬度、電気抵抗、熱伝導率、反応性、着火点、熱間収縮試験、マイカム強度、検鏡試験の 10 項目である。

2. 結 果

Table 1 には検鏡組織を除く 2 種ドイツコークスと比較試料 4 種コークスの一般および特殊性状を、また Fig. 1 には検鏡組織の一例を示した。これらによると戸畑製コークスに較べて西ドイツ製コークスはイオウ分がかなり高いが、他のすべての点で勝れ、特にコークスの潰裂強度、タンブラー強度、シャッター強度、マイカム強度らの堅牢度の点ではかなり優位で、かつ米国最高級の一つとされている Armco Steel 社製コークスよりも強度の点では若干大であることが認められる。またこれらのことはコークスの検鏡組織をみても明らかである。

III. 考 察

西ドイツ製コークスは戸畑製コークスよりもイオウ分

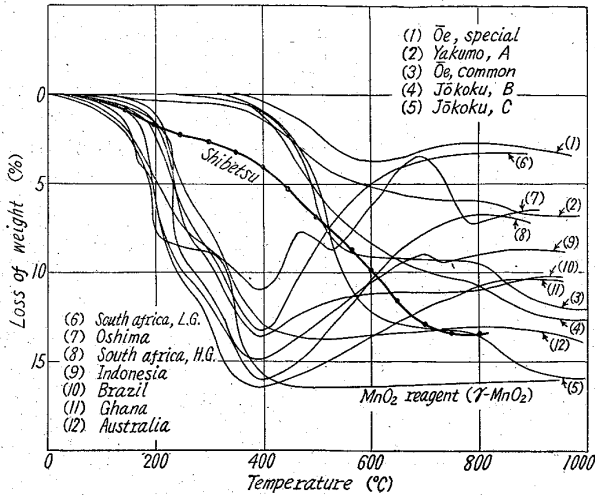


Fig. 2. Thermal balance curves of some manganese ores in pure CO gas or CO-CO₂ gas mixture.

の高い混合ガスによる還元が可能であることが示される。(1)式, (2)式についてはさらに還元が容易である。

著者らはまず純 CO ガスによる還元を試み、その後、CO-CO₂ 混合ガス (CO 65%) で還元を行なった。その結果は Fig. 2 に一括して示してある。ガス組成の変化による差異はほとんど観察されなかつた。これは高炭素フェロマンガン製煉炉の上層における間接還元を完全に予測させる。マンガン鉱石の差による還元反応進行状況は、二酸化マンガン鉱、炭酸マンガン鉱の焼鉱、ケイ酸マンガン鉱の三系統にわけることができる。しかし、実験完了後のマンガンの形態はいずれも MnO であつた。二酸化マンガン鉱の場合、MnO への還元反応は 400°C 前後で完了するが、この折、生成される MnO は CO 気流中で冷却した後、大気中にさらすと極めて不安定で薬包紙などにとると瞬時に発火するほどであるが、1000°C まで加熱した MnO は大気中でも安定なものとなることができた。これは低温で生成される MnO は結晶状態が悪く、加熱することによつて結晶構造が次第に安定化するためと考えられる。なお、還元中に 400°C 前後から CO の分解による炭素析出が観察され、これは特に Fe の高い鉱石に顕著であり、Fe の酸化物が触媒の機能を有するためと考えられる³⁾。還元の前後における Fe の形態については明らかでないが、Mn の形態だけが変化したものと考えて、重量減少率はほぼ矛盾なく説明された。

V. 結 言

- a) 各種マンガン鉱石についてその鉱物組成の決定を行なった。
- b) CO および CO-CO₂ 混合ガスにより各種マンガン鉱石の還元を行ない、いずれも MnO まで還元されることを確めた。
- c) 還元生成物の MnO は低温還元の場合不安定であるが高温還元では安定な MnO が得られた。
- d) 炭素析出反応が観察され、Fe の高い鉱石においていちじるしかつた。