

## 論 文

### 高炭素フェロマンガ製造用マンガ鉱石について\*

(マンガ鉱石の性状および還元に関する研究—I)

柳橋哲夫\*\*・浅田一雄\*\*\*・新谷光二\*\*\*・一戸俊一\*\*\*\*・花田弘紀\*\*\*

### Manganese Ores used for Production of High Carbon Ferromanganese.

(Studies on properties and reduction of manganese ores—I)

Tetsuo YAGIHASHI, Kazuo ASADA,

Koji ATARASHIYA, Shun-ichi ICHINOHE and Hiromichi HANADA

#### Synopsis:

To study on the reducibility of some manganese ores which are used for ferromanganese production, we investigated their properties in the first place. We obtained the following results of X-ray diffraction, differential thermal analysis and thermal balance analysis.

(1) Foreign ores are mostly  $MnO_2$  ores, and their attendant minerals are  $MnO \cdot OH$ ,  $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$ , hydrated Mn oxide,  $SiO_2$ , etc.  $MnO_2$  ores have  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - and/or  $\delta$ -phases and most of them are these mixtures.

(2) In every  $MnO_2$  ore,  $\gamma$ - and  $\delta$ -phases are incompletely crystalline, and they are reduced to  $Mn_2O_3$  or  $Mn_3O_4$  easily at comparative low temperature. Ghana ore, which is  $\gamma$ - $MnO_2$ , belongs to the above group, and is expected to have high reducibility.

(3) Domestic ores are mostly manganese carbonate ores or silicate ores, and mineral compositions of burnt ores represent variations in the burning temperature and atmosphere.

(4) Quantitative studies on such mineral compositions will be continued futhermore.

(Received 12 Feb. 1963)

## I. 緒 言

高炭素フェロマンガの製造にあたって、原料マンガ鉱石の性状が操業成績に影響をおよぼすことがわかつてい。ところが、マンガ鉱石はその構成鉱物が非常に多岐にわたっており、単に鉱物学的研究ならばいろいろ報告されているが、還元反応との関連においてなされた研究はほとんどないといつてよい。

そこで、筆者らはマンガ鉱石の性状が被還元性などのように影響するかを調べるため本研究を行なつた。本報では被還元性をきめる重要な因子と考えられる組成、酸化度、結晶度などについて述べる。これらは鉱石の品質管理はもとより、炉内反応の解析、ひいては生産性向上に役立つものである。

マンガ鉱物は非常に多種類の存在が知られており、その産出においても、鉱床の性質(年代や成因)によつて大きな違いがある<sup>1)2)3)</sup>。マンガ鉱床は成因的に大別す

ると、岩シヨウ分化に関係のあるものとなないものがある。前者は熱水鉱床が重要で、後者には化学的沈殿鉱床、露天下残留鉱床、動力変成鉱床などがある<sup>4)</sup>。成因については更に生物によると考えられるもの<sup>5)</sup>など種々あつて、まだ問題点が残されている。これらの成因の差が結晶度や脈石などに変化をおよぼしているわけである。実際、工業的に用いられるマンガ鉱石としては、複雑な混合相を呈することが多い。フェロマンガ原料鉱石中の主要なマンガ鉱物は酸化マンガ鉱、含水マンガ鉱、炭酸マンガ鉱、ケイ酸マンガ鉱などがある。炭酸マンガ鉱はバイ焼され、バイ焼鉱として供給されることが多い。

\* 昭和37年10月本会講演大会にて発表  
昭和38年2月12日受付

\*\* 科学技術庁金属材料技術研究所, 理博

\*\*\* 東邦電化株式会社研究室

\*\*\*\* 東邦電化株式会社日高工場

Table 1. Chemical analyses of manganese ore, unit: wt%.

	Mn	MnO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	P
India, HG	47.87	59.68	8.36	4.86	1.63	0.10	0.236
India, LG	39.12	51.20	7.95	11.02	4.26	1.02	0.131
South Africa, HG	45.36	65.97	4.67	8.85	0.43	0.72	0.017
South Africa, LG	41.47	59.94	6.28	10.41	3.98	0.10	0.135
Brazil	52.95	78.55	1.02	4.24	2.67	0.10	0.105
Ghana	49.48	71.56	8.88	3.00	3.05	0.10	0.119
Indonesia	48.11	70.60	7.24	3.84	1.88	1.34	0.093
Australia	53.54	76.58	2.75	1.78	0.49	0.10	0.028
Yakumo, A	50.37	20.36	14.84	3.61	1.00	3.06	0.012
Oe, special	48.45	15.73	8.53	11.98	0.61	1.85	0.029
Oe, common	33.93	17.91	21.98	10.12	0.66	0.94	0.015
Jōkoku, B	43.63	26.65	7.65	10.98	0.43	2.75	0.093
Jōkoku, C	34.71	13.19	14.81	10.87	1.59	2.50	0.023
Jōkoku, unburnt	22.53	0	19.80	5.93	2.79	1.86	0.034
Kokkō	42.17	63.00	7.48	5.48	4.87	0.10	0.026
Oshima	28.53	25.95	9.90	10.12	1.24	7.58	0.154
Shibetsu	45.05	27.61	12.67	1.72	2.19	2.85	0.065

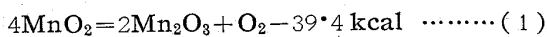
## II. 供 試 鉱 石

実験に用いたマンガン鉱石は Table 1 に示されている。このうち、八雲A, 大江特, 上江並, 上国B, 上国Cはパイ焼鉱, 他は非パイ焼鉱である。いずれも 200 mesh 以下に微粉碎し, 異物の混入は極力さけるようにした。なお標準の試料として特級試薬 MnO<sub>2</sub>, MnCO<sub>3</sub> を用いた。

## III. 実験装置および方法

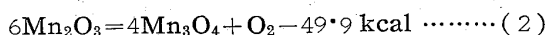
鉱物組成を決定するためにX線回折による同定を行った。この方法は結晶度が大きく影響し万能といえないので, 示差熱分析と熱天秤による観察を併せて行なった。X線回折には Norelco X線回折計を使用, 35kV, 7mA で励起させた FeK<sub>α,β</sub> 線をフィルターなしで用いた。示差熱分析計は島津 DT-1A 型自記示差熱分析装置で, 白金カプセル中に試料を入れ, 標準試料としてα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の粉末を用いた。熱天秤は応用理化ORK型自動記録熱天秤である。示差熱分析, 熱天秤分析はX線回折同定のおよばない不定形相に関して非常に有効な分析法である。

空気中において観察されるマンガン鉱石の相変態は次のようである。まず 400°C 以下で吸着ガス, 吸着水, 結晶水の脱離, MnO·OH (manganite) の分解などの脱ガス, 脱水が主として起こる。500°~700°C で



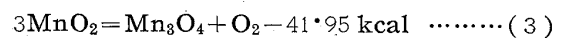
$$\Delta G^\circ = +38,880 - 50.40T$$

のような脱酸素が起こる。更に, 1000°C 近くで



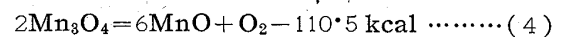
$$\Delta G^\circ = +49,440 - 31.60T$$

のような反応が起こる。これらがそれぞれの鉱物相によって特徴的に変ることがわかっており, 鉱物相決定のきめ手となる。(2)式の自由エネルギー変化は 1000°C においては正の値を示すけど, 実際は Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相が 1000°C 近くで現われるようである。これはあるいは次の(3)式も同時に起こるのかもしれない。



$$\Delta G^\circ = +41,520 - 45.40T$$

この反応については 1000°C 以下で自由エネルギー変化は負である。空気中における脱酸素は Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (hausmannite) でとどまり, (4)式の反応になると 1000°C では起こらない。



$$\Delta G^\circ = +109,920 - 62.56T$$

これらの脱酸素反応についての熱力学的数値は J. P. COUGHLIN の表<sup>6)</sup>から引用した。反応熱は 25°C におけるものを示してあるが, 温度による変化は小さいと考えられる。いずれの反応についても吸熱反応であることがわかる。

これらの反応について, 熱変化を示差熱分析により, 重量変化を熱天秤分析で観察したわけである。

## IV. 実験結果および考察

最初にX線回折の結果について述べる。酸化マンガン鉱の主体をなす二酸化マンガン鉱のみをとってみても, α-MnO<sub>2</sub> (cryptomelane), β-MnO<sub>2</sub> (pyrolusite), γ-MnO<sub>2</sub>, δ-MnO<sub>2</sub> (birnessite), ramsdelliteなどがあり, α相, β相を除くと結晶性が一般的に悪く, 識別が困難である。またX線回折ではα相, β相, δ相は回折線の強いものが重複するため, 弱い回折線による判定

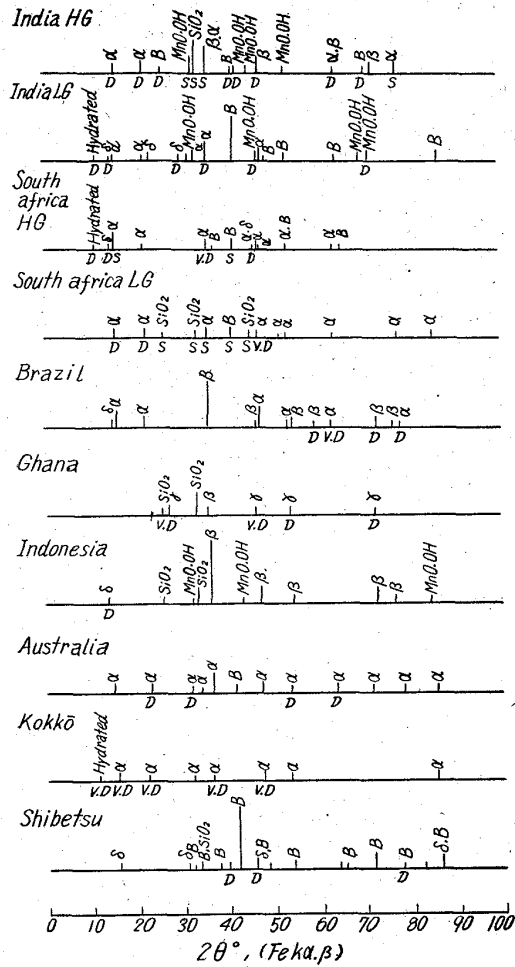


Fig. 1. X-ray analyses of some manganese ores.

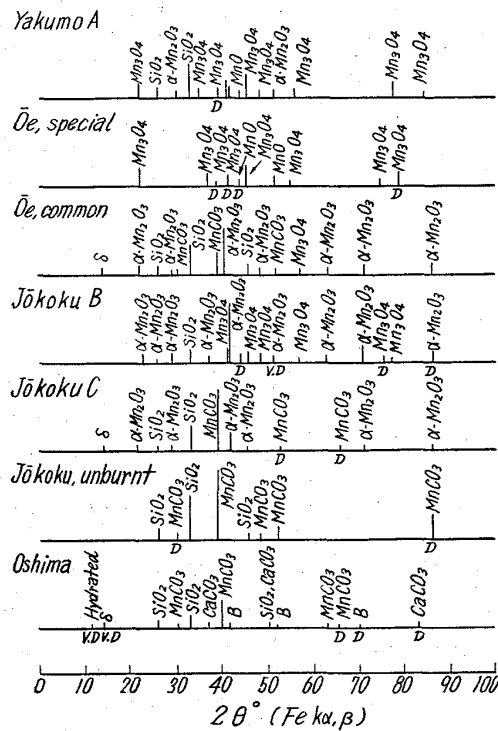


Fig. 2. X-ray analyses of some manganese ores.

が重要になつてくる。

Fig. 1 および Fig. 2 に X 線回折の結果を一括して示す。Fig. 1 は二酸化マンガ鉱系統とケイ酸マンガ鉱系統であり、Fig. 2 は炭酸マンガ鉱系統ないしはそのバイ焼鉱である。標準のマンガ鉱の X 線回折数値としては ASTM カードに記載されているものを用いた。しかし、 $\gamma$ - $MnO_2$  については W. F. COLB らのものを用いた。また、 $\delta$ - $MnO_2$  は針谷らのものを用いた。 $\gamma$  相、 $\delta$  相については未だ諸説あり、定説となるものがない。图中、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  とあるのは各相  $MnO_2$  であり、B は  $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$  (braunite) を示す。X 線回折においては面間隔  $d$  (Å) の他にそのピークの拡がりを考慮する必要がある。鋭いピークには S. 巾の拡がったピークには D., V.D. などの記号を附した。これらから結晶度を論ずることができる。

Fig. 3 には示差熱分析の結果を示す。インド HG 鉱、インド LG 鉱、インドネシア鉱などに  $MnO \cdot OH$  の分解がはつきり表われている。また、二酸化マンガ鉱各相の(1)の反応が、 $\delta$ 、 $\gamma$ 、 $\beta$ 、 $\alpha$  の順に高温側で起ることが示されている。吸熱量の大小で各相の存在量も推察することができる。(2)の反応は  $1000^\circ C$  前後に表われているが、いずれの鉱石も温度にさ程差がないことがわかる。これは(1)の反応で脱酸素が起こると、二酸化マンガ鉱としてはそれぞれ特徴的だつた各相が同一の  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  (bixbyite) となることを示すものである。渡島鉱は(2)の反応が低温側にずれているが、これは  $MnCO_3$

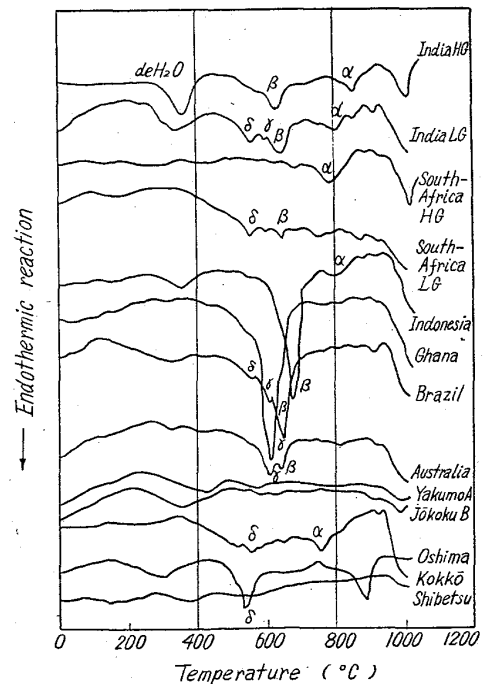


Fig. 3. Differential thermal analysis curves of some manganese ores in the air.

(rhodochrosite)の場合に特徴的であり、さらに $\text{CaCO}_3$  (calcite) が共存するのでその分解も同時に起こつてい  
ると思われる。 $\text{MnCO}_3$  の場合、分解によつて、結晶  
度の低い、もしくは無定形に近い  $\text{MnO}_2$  や  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  を  
生ずるため、次の分解が容易になると考えられる。八雲  
A 鉱、上国 B 鉱は X 線回折から明らかなように低位酸化  
物が主体であるため反応 (1) は起こらない。士別鉱は  
 $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$  であり、吸熱反応はみられない。

Fig. 4 および Fig. 5 に熱天秤によつて相変態を観  
察した結果を示す。Fig. 4 では、ガーナ鉱が、ほとん

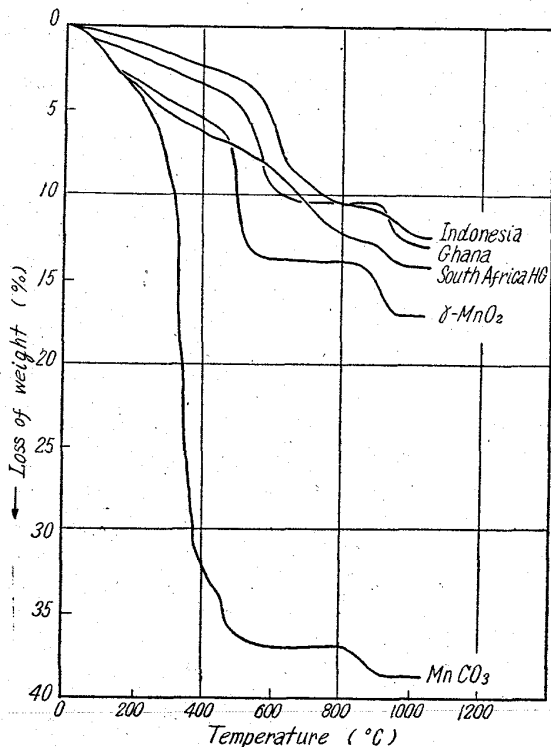


Fig. 4. Thermal balance curves of some manganese ores in the air.

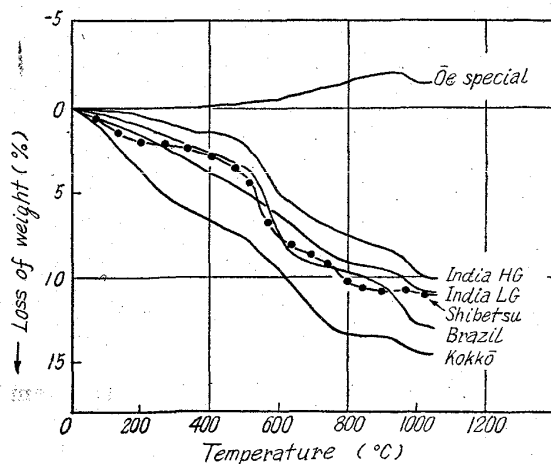


Fig. 5. Thermal balance curves of some manganese ores in the air.

ど標準試薬 ( $\gamma\text{-MnO}_2$ ) に近い変化をしており、 $\gamma\text{-MnO}_2$   
であることがはつきりしている。インドネシア鉱は示差  
熱分析の結果と同じように (1) の反応が  $\gamma\text{-MnO}_2$  より  
高温側にずれているが、はつきりした脱酸素が観察さ  
れ、 $\beta\text{-MnO}_2$  と考えられる。南阿HG鉱は  $\alpha\text{-MnO}_2$  と  
考えられ (1) の反応はあまり明瞭には観察されず (2)  
の反応が起こる。Fig. 5 ではブラジル鉱は  $\beta\text{-MnO}_2$  で  
インドネシア鉱に類似、国興鉱は  $\alpha\text{-MnO}_2$  であり南阿  
HG鉱に類似の変化をしている。インド鉱はあまり明瞭  
な反応を示さず数相の混在があると考えられる。大江特  
鉱は増量が観察され低位酸化物であることが示されてお  
り、 $\text{MnO}$  (manganosite) が相当量存在する。士別鉱は  
ただらと特有な反応を示しており、示差熱分析の結果  
とあわせて、 $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$  であることがはつきり  
している。

以上を総合して、各種マンガン鉱石の鉱物組成の一覧  
を作ると Table 2 のようになる。定量的な検討は今後  
の研究にまたねばならないが、一応存在量のめやすとし  
て多いものから順に卅, 卅, +, tr., ? の五段階法で  
表示した。

外国鉱は多くの鉱物相の混在を示し、多種鉱山産の鉱  
石で品位調整されていると考えられるものが多い。しか  
し、ガーナ鉱のようにほとんど単相に近いものもある。

内国鉱は炭酸マンガン鉱、ケイ酸マンガン鉱系統のも  
のが多い。バイ焼鉱はバイ焼温度の差が鉱物組成に現わ  
れている。すなわち、 $\text{MnCO}_3$  が残留しているものは最  
も低温バイ焼と考えられ、高温バイ焼になるに従つて、  
 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  から  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  へと次第に低位酸化物が主体と  
なつていと思われ。  $\text{MnCO}_3$  のバイ焼は  $1000^\circ\text{C}$   
以上、酸化性雰囲気で行なわれるならば  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  になる  
ことは Fig. 4 から明らかで大江特鉱のように  $\text{MnO}$  の  
存在があるのは当然還元性雰囲気か不活性ガス中でのバ  
イ焼と考えねばならない。

さらに各鉱石について特徴的なことを記述すると次の  
ようである。インド HG 鉱は結晶度が低い。インド L  
G 鉱ではさらに結晶度は悪く、数相が混在している。南  
阿HG鉱は  $\alpha\text{-MnO}_2$  が主体であるが、南阿LG鉱は特  
徴的なものがなく判定がむずかしい。インドネシア鉱、  
ブラジル鉱は  $\beta\text{-MnO}_2$  が主体で結晶度は高い。ガーナ  
鉱は  $\gamma\text{-MnO}_2$  単相に近いが、不定形相が相当量をしめ  
ると思われ。豪州鉱も結晶度は良くない。内国鉱で特  
異なのは渡島鉱であるが、これは元来酸化マンガン鉱床  
であつたものが熱水作用による二次的鉱床生成の作用が  
働き、 $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  などの結晶が脈石としてできた  
ものであろう。従つて量的には炭酸塩も多いが鉱床学的

Table 2. Mineral compositions of manganese ores.

	$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>	$\beta$ -MnO <sub>2</sub>	$\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	$\delta$ -MnO <sub>2</sub>	MnO·OH	Hydrated Mn-Oxide	3Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·MnSiO <sub>3</sub>	$\alpha$ -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnO	MnCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
India, HG	++	++		tr.	++		?					+	
India, LG	++	++	+	+	++	tr.	++						
South Africa, HG	++					+	+						
South Africa, LG	++						+					+	
Brazil	+	##	+	++	+								
Ghana		##	##	?								+	
Indonesia	+	##		+	++							+	
Australia	+	+	+				?					+	
Yakumo, A								tr.	++	+		++	
Oe, special									++			++	
Oe, common									++		+	++	
Jōkoku, B									++			++	
Jōkoku, C									++			++	
Jōkoku, unburnt									++		##	++	
Kokkō	+			+		tr.					##	++	
Oshima				++		+	tr.				++	+	+
Shibetsu				tr.			##						
MnO <sub>2</sub> reagent			##										

には主要鉱物は  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> である。

次に各鉱石について SiO<sub>2</sub> (silica) について検討してみる。SiO<sub>2</sub> ( $\alpha$ -quartz) で脈石をなしていると考えられるもの、および 3Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·MnSiO<sub>3</sub> なる結合をしていると考えられるものは Table 2 に示した通りである。今回調査した鉱石では MnSiO<sub>3</sub> (Rhodonite) の形に結合したものは観察されなかった。大江特鉱、国興鉱などが SiO<sub>2</sub> の化学分析値が比較的高いにかかわらず、その形態が不明である。これについてはさらに検討している。SiO<sub>2</sub> が特に低い鉱石としてはブラジル鉱があげられる。

また、多くの鉱石では Fe 含有率がかなり高いにかかわらず、X線回折、示差熱分析などからはその形態を明らかにすることができなかつた。これは Mn と Fe との置換型の鉱物の存在、炭酸マンガん系では MnCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub> のような混晶の存在などから形態分析がむずかしいためである。

以上各鉱石についての性状はあくまで被還元性との関連を調べるために検討されたもので、還元試験については続いて報告する。

## V. 総 括

高炭素フェロマンガンの製造に用いられる各種マンガん鉱石について、被還元性の検討を行なう目的で、まずそれらの鉱石の性状を研究した。X線回折、示差熱分析、熱天秤分析を用いて、次の諸結果を得た。

(1) 外国鉱は二酸化マンガん鉱系統の鉱石が多く、一部に MnO·OH, 3Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·MnSiO<sub>3</sub>, hydrated Mn oxide, SiO<sub>2</sub> などの共存があつた。二酸化マンガん鉱には、 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  の各相が観察され、これらの混合相からなり立っているものが多い。

(2) 二酸化マンガん鉱各相のうちでは、結晶度の低い  $\gamma$ ,  $\delta$  などの相が比較的低温で  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に変化する。 $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> が主体をなすがターナ鉱などがこれに属し、被還元性も高いことが推察できる。

(3) 内国鉱は炭酸マンガん鉱、ケイ酸マンガん鉱系統のものも多く、バイ焼鉱はバイ焼温度、雰囲気の違いが鉱物相に表われている。

(4) 各鉱物相の定量化の問題については今後検討を続けたい。

## 文 献

- 1) Y. HARIYA: Jour. of the Faculty of Science, Hokkaido Univ. Ser IV 10 (1961), p. 641  
針谷 宥: 鉱物, 3 (1958), p. 565
- 2) 吉村豊文: “日本のマンガん鉱床” (1952); 鉱物 1 (1953), p. 201
- 3) 宮本弘道: 日本鉱産誌 B1-C (1954), p. 56
- 4) 吉木文平: “鉱物工学” (1959), p. 251
- 5) 針谷 宥: 私信
- 6) J. P. COUGHLIN: Bureau of Mines, Bull. 542 (1954)
- 7) W. F. COLE, et alii: Trans. Electrochem. Soc. 92 (1947), p. 133