

論 文

CO ガスおよび CO-CO₂ 混合ガスによるマンガン鉱石の還元*

(マンガン鉱石の性状および還元に関する研究—II)

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

Manganese Ore Reduction with CO gas or CO-CO₂ gas Mixture.

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

Tetsuo YAGIHASHI, Kazuo ASADA,

Koji ATARASHIYA, Shun-ichi ICHINOHE and Hiromichi HANADA

Synopsis:

Authors studied on manganese ore reduction with CO gas or CO-CO₂ gas mixture by the method of thermal balance analysis, and then discussed its reducibility with mineral composition.

(1) Reducibility decreases in the next order: i. e. MnO₂ ore, burnt ore of MnCO₃ (manganese low oxide ores such as α-Mn₂O₃ or Mn₃O₄ etc.) and manganese silicate ore. It is plain enough that every ore is reduced to MnO with CO gas.

(2) There is scarcely any difference in reducibility with CO gas among all MnO₂ phases i. e. cryptomelane, pyrolusite, γ-MnO₂ and birnessite. Only, MnO₂ transforms to reduced state (till Mn₃O₄) through mere thermal decomposition simultaneously with reduction by CO gas.

Therefore, authors support the general reasoning that easily thermal-decomposable and incomplete crystalline γ-MnO is most reactive.

(3) Under low temperature reduction, the obtained MnO is unstable in the air after cooling in CO gas flow. Meanwhile it is shown that through reduction at above 700°C, the obtained MnO is rather stable in the air after cooling. X-ray diffraction shows that this phenomenon is due to crystalline structure.

(4) During manganese ore reduction with CO gas, carbon deposition is observed in certain ores; especially in high iron-content ores this tendency is remarkable.

(5) On the basis of above results, some discussions are made on refining furnace reaction and preliminary reduction.

(Received 12 Feb. 1963)

I. 緒 言

著者らはマンガン鉱石の性状が被還元性にどのように影響するかを調べるため、前報¹⁾に引続いて本研究を行なった。本報では、前報¹⁾で性状の明らかとなつた各種マンガン鉱石を CO ガスおよび CO-CO₂ 混合ガスを用いて還元した結果について述べる。

高炭素フェロマンガンの製錬炉が大型化、密閉化するに従い、鉱石の事前処理が重要視されてきており、すでに ELKEM 法²⁾、SUMAC 法³⁾などの予備還元法が発表、実施されている。本報の結果は当然これら予備還元法に役立つものであり、密閉炉排ガスを用いて予備還元した場合の基礎的データを求めることができた。

II. 実験装置および方法

実験装置は Fig. 1 に示す通りで、熱天秤にガス発生装置を組み合わせて使用した。熱天秤は前報¹⁾で用いたもので応用理化製 ORK 型自動記録熱天秤である。その原理は重量変化を電気的变化に変換し、この値を選択増幅して重量変化と等しい反対方向の変位を生ずるようにソレノイド回路に戻すことにより天秤の平衡を保たせるい

* 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

** 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

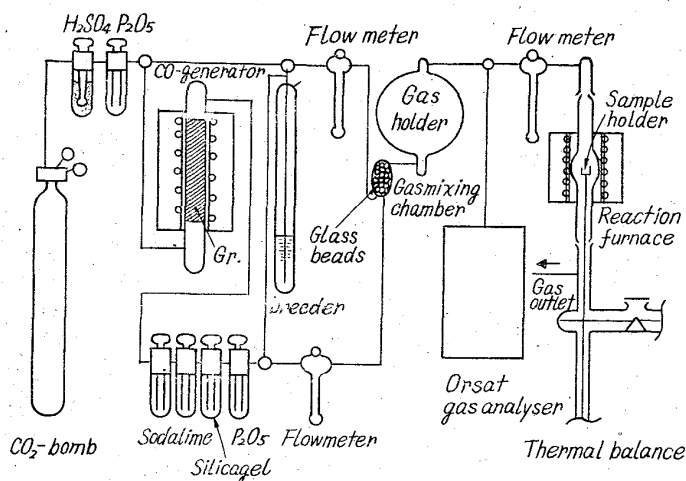
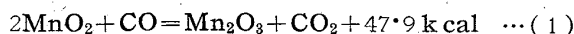


Fig. 1. Apparatus used for manganese ore reduction with CO gas or CO-CO₂ gas mixture.

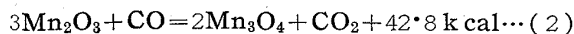
いわゆる zero method である。

CO₂ ガスは市販のボンベ入りのものを用いた。CO ガスは CO₂ ガスを 1000°C に加熱された黒鉛粒層を通して発生させた。Fig. 1 に示したように、CO₂ ガスは H₂SO₄ および P₂O₅ を通して脱水乾燥され、一部はこのままガスだめに送られる。他の一部は CO 発生装置をへて、ソーダライムで残留 CO₂ ガスを除き、P₂O₅ で乾燥後ガスだめに送られる。CO ガスのみが必要な場合は CO 発生装置の側のパスのみを通した。CO-CO₂ ガスの混合比は、両方のパスのガス流量で決まる。ガス組成はオルザットガス分析装置により分析しつつ、熱天秤反応管に導いた。実験の手順は次のようである。鉱石試料を 500mg 石英製試料皿に秤取し、熱天秤反応管中にセットする。CO ガスまたは CO-CO₂ ガスを 50cm³/mn の流速で流しつつ、空気を置換し、炉温を 5°C /mn で上昇させた。試料の重量変化から反応の様態を解析した。また、反応の各段階について急冷して得た試料を X 線回折に供した。X 線回折には Norelco X 線回折計の他に、理学電機 Geigerflex X 線回折計を用い、FeK α , β 線と CuK α 線による回折を行なった。供試鉱石は前報¹⁾で用いたものと同じのものである。

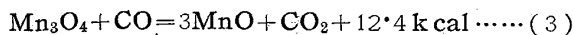
Mn の酸化物を CO で還元する場合の反応について、J. P. COUGHLIN の表⁴⁾から引用した数値を用いて、熱力学的考察を行なうと次の通りである。



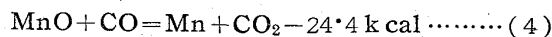
$$\Delta G^\circ = -48,060 - 4.49T$$



$$\Delta G^\circ = -42,780 + 4.91T$$



$$\Delta G^\circ = -12,540 - 10.57T$$



$$\Delta G^\circ = +24,480 + 3.23T$$

すなわち、反応 (1), (2), (3) は 1000°C 以下で容易に起こるが反応 (4) は起り得ない。最終的に還元生成されると考えられる MnO を生ずる反応 (3) について、その化学平衡を考察してみる。これについては H. U. LICH らの研究⁵⁾もあるが前記数値を使つて 1000°C では次のようになる。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln (P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}}) = 26,000$$

$$\log K = \log (P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}}) = 4.460$$

$$P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}} = 2.88 \times 10^4$$

すなわち、かなり CO₂ の高いガスと平衡するわけで、MnO までの還元は非常に容易であることがわかる。また反応 (1), (2) についてはさらに CO₂ 濃度の高いガスと平衡することになりさらに容易である。この他にも、いろいろ反応は考えられるが、それらについては後述することにした。

III. 実験結果および考察

今回、著者らはまず CO ガスによる還元を試み、その後、CO-CO₂ 混合ガスによる還元を行なった。CO ガス

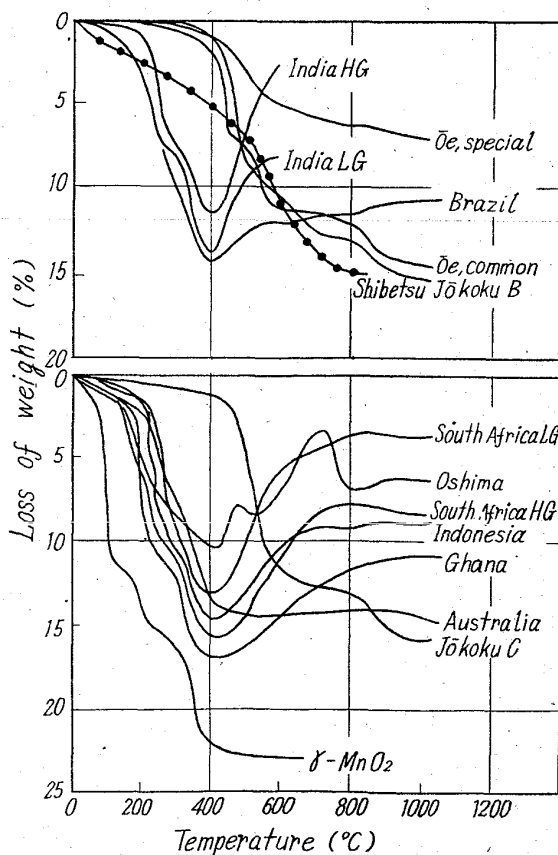


Fig. 2. Thermal balance curves of some manganese ores in CO gas.

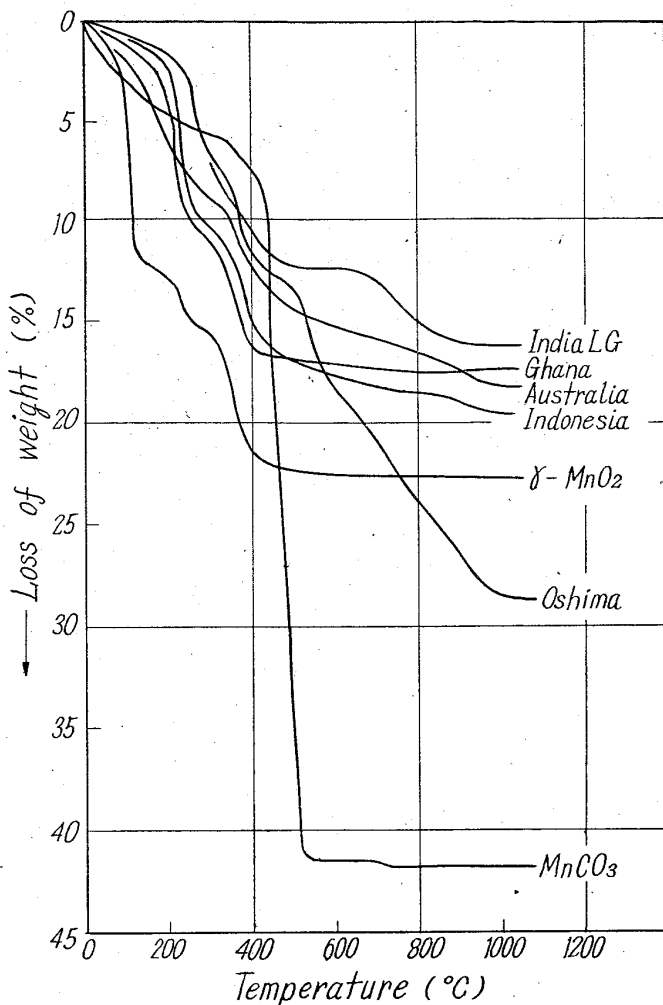


Fig. 3. Thermal balance curves of some manganese ores in CO-CO₂ gas mixture (CO ca 65%).

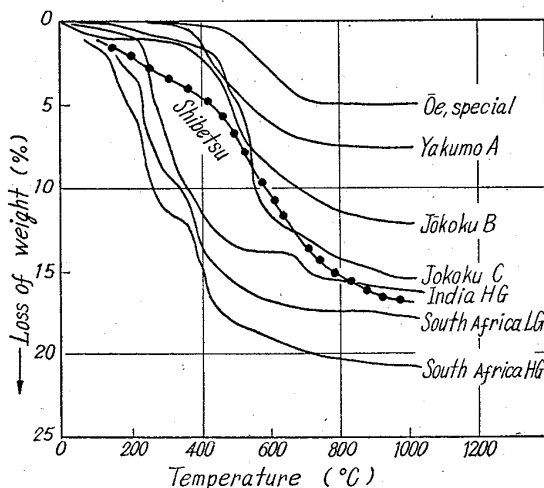


Fig. 4. Thermal balance curves of some manganese ores in CO-CO₂ gas mixture (CO ca 65%).

による結果を Fig. 2 に示す。また、CO-CO₂混合ガスによる結果を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。ガス組成は密閉炉排ガス組成を考慮し、それに近い CO 約 65%

とした。

ガス組成の変化による差異はカーボンデポジションを除いて、ほとんど観察されなかつた。Fig. 2 における増量はいずれもカーボンデポジションによるものであり、これについては後述する。

被還元性の差によつて、マンガン鉱石は三種に大別された。まず MnO₂ 系の鉱石はいずれも 150~200°C でいちじるしい重量減少が観察され、270~300°C でほとんどが、Mn₃O₄ となり、400~500°C で MnO まで還元をうける。Mn₂O₃ の過程は観察されなかつた。

次に大江鉱のような MnCO₃ のパイ焼鉱の系統では、400°C 前後から急激な重量減少があり、600°C 前後で反応が徐々にになり、800°C 前後で MnO まで還元されている。

士別鉱のようなブラウン鉱では 120°C 前後の重量減少の開始から 800°C 前後で反応が完了するまで、だらだらと重量減少が観察されるのが特徴である。これも還元後の Mn の形態は MnO である。

渡島鉱は特異な還元曲線を示しているが、これは次のように説明できる。MnCO₃ の分解後、還元がはじまり、800°C 近くでさらに CaCO₃ の分解があると考えられる。Fig. 2 ではカーボンデポジションが重なっている。いずれの鉱石についても、最終の反応生成物について CO 気流中で冷却後 X 線回折を試みたところ、Mn についてはいずれも MnO の形のみが検出された。共存成分については SiO₂ が検出されるものがあつただけで、他の成分の存在形態は X 線回折では明らかにできなかった。

二酸化マンガン α, β, γ, δ 各相の被還元性には、顕著な差は観察されなかつたが、γ 相であるガーナ鉱がやや還元され易く、前報の推論¹⁾のうらづけを得た。

Fig. 5 には標準 MnO₂ 試薬 (γ-MnO₂) をさらに CO 濃度の低いガスで還元した場合の曲線を示す。CO が 10% でもさほどいちじるしい差がなく還元が可能であることが示されている。これは前述の熱力学的数値からも支持されることである。

二酸化マンガン鉱の場合、MnO への還元反応は 450°C 前後で完了することが以上で示された。しかし、この折生成される MnO は CO 気流中で冷却した後、大気にさらすと、極めて不安定で、葉包紙などにとると、瞬時に発火するほどである。1000°C まで加熱することによつて、この MnO を大気中でも安定なものとすることができた。そこで、いろいろな温度において還元を行ない生成する MnO の様子を調べることを試みた。

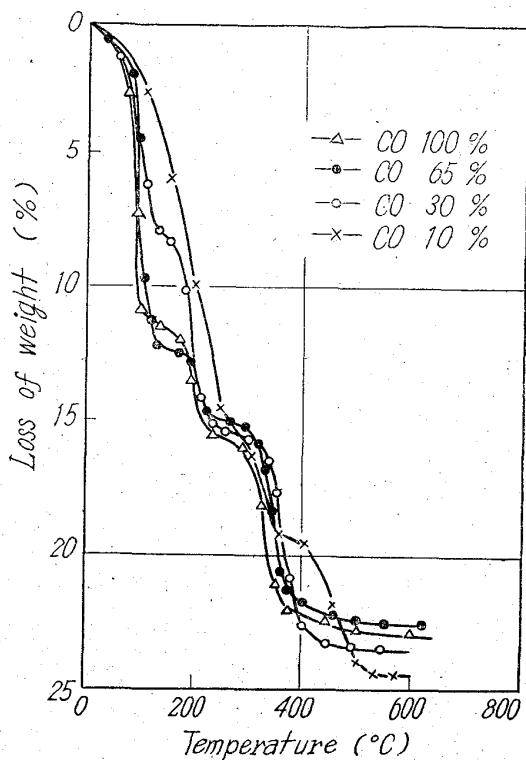


Fig. 5. Thermal balance curves of γ - MnO_2 in CO gas or CO- CO_2 gas mixtures.

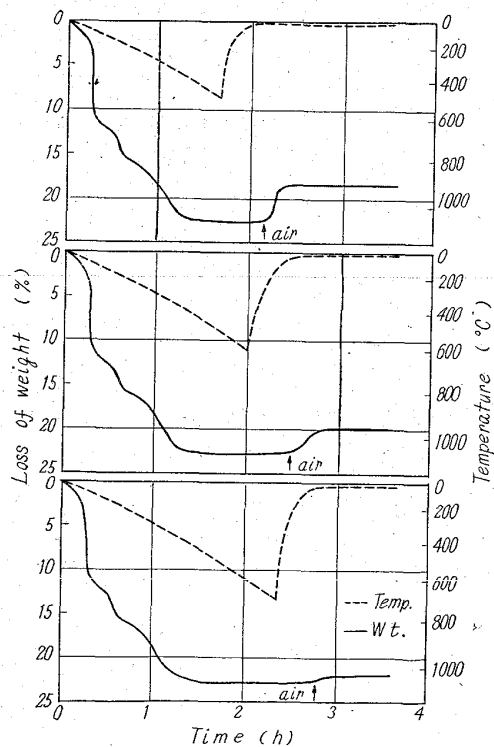


Fig. 6. Thermal balance curves of MnO_2 reduction with CO gas and reoxidation with the air.

Fig. 6 に示したように、500°C、600°C、700°C の各温度で還元を行ない、CO 気流中で急冷し、その後空気を導入して再酸化の状態を調べてみた。500°C、600

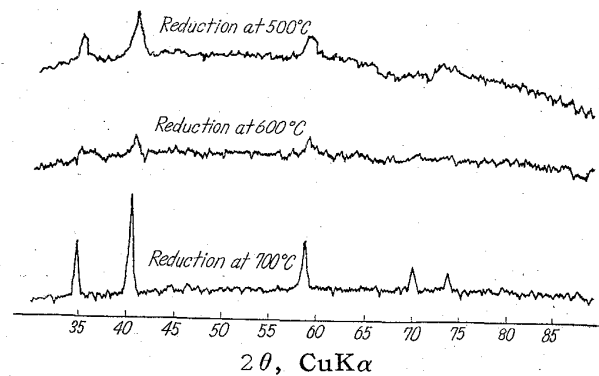


Fig. 7. X-ray diffraction of reoxidized MnO after quenching from reduction temperature.

°C では相当量の再酸化が観察されたが、700°C 還元ではほとんど安定なものとなることができた。再酸化後の試料を X 線回折したところ、Fig. 7 に示したように、500°C、600°C では非常に幅の広がったピークを与え、700°C では鋭いピークが得られた。また、観察されたものは MnO のみであった。この結果から、600°C 以下で生成する MnO は結晶状態のよくないもので再酸化を受け易い、あるいは再酸化を受けて結晶度の低いものとなることがわかる。これに反し、700°C 以上で還元生成される MnO は結晶が次第に成長安定化するものと思われる。すなわち鉍石の予備還元の場合、低温還元では不十分で、安定な MnO を得るためには、やはり高温で還元することが望ましい。

γ - MnO_2 は常温で 1h 程度 CO ガスと接触させることによつて、7~8% の重量減少が観察された。これが還元反応であることは炉温が多少上昇することによつて明らかである。すなわち、(1)式(2)式に示したようにこれらの還元反応はいずれも発熱反応であることがわかつている。この常温における CO との反応で生成される物質について X 線回折を試みたところ、 Mn_3O_4 の最強ピークのみが表われた。鉍石の還元反応途中の試料についても、いずれも Mn_3O_4 のみが確認された。反応はいずれの鉍石の場合も Mn_2O_3 の段階は明瞭には表われなかつた。これらのことについては次のように考えられる。

Fig. 8 に示したように MnO_2 から Mn_2O_3 を生ずる反応と、 MnO_2 から Mn_3O_4 を生ずる反応のそれぞれの自由エネルギー変化にはわずかな差しかない。したがつて、 Mn_2O_3 と Mn_3O_4 が同時に生成される可能性があり、また Mn_2O_3 が生成されても容易に還元を受けて粒子表面から内部に向つて順次 Mn_3O_4 への還元反応が起こっていると考えられる。

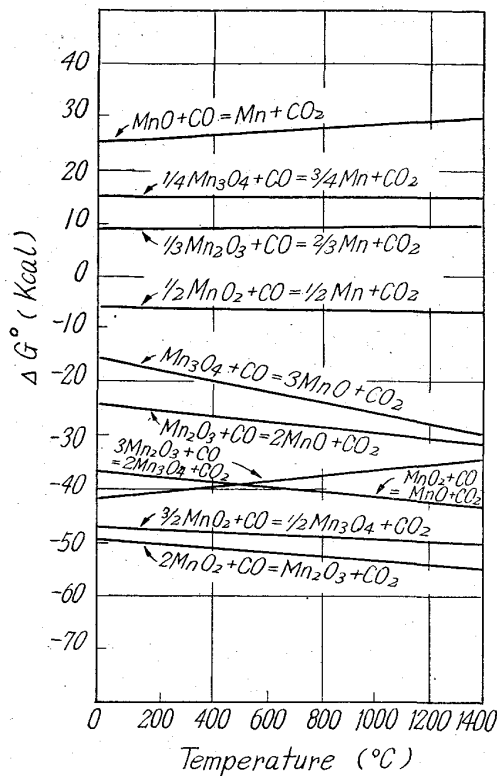
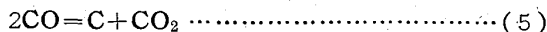


Fig. 8. Free energy change of manganese oxide reduction with CO gas.

また、バイ焼鉱が MnO₂ 系と比べて被還元性が下るのは次のように説明される。Fig. 8 の自由エネルギー変化の比較にみられるように、MnO₂ から MnO へ、Mn₂O₃ から MnO への還元反応が、Mn₃O₄ を経て MnO へ還元されるより容易と考えられる。これは現象的には、酸化度が高いほど還元によつて酸素が除去された場合気孔率の高い中間生成物ができるはずであり、Mn₂O₃、Mn₃O₄ は被還元性が下ると考えられる。バイ焼鉱は MnCO₃ を分解させたものである点、前報⁶⁾で空気中の高温変態について述べたと同様、無定形酸化物の存在で被還元性が上がるように一応は考えられる。しかし、長時間のバイ焼では Mn₃O₄ もしくは Mn₂O₃ の新しい結晶が完全に成長してしまうため、逆に被還元性が下ると思考される。また、確認されてはいないが、SiO₂ や Fe₂O₃ などとの化合物の生成の可能性があることなどもバイ焼鉱の被還元性を下げることになると考えられる。

CO で還元中に 450°C 前後からカーボンデポジションが観察される鉱石があることは前述したが、これは Fe 含有率の高い鉱石にいちじるしかった。カーボンデポジションは



で示され、低温で生成された還元鉄によつて促進される

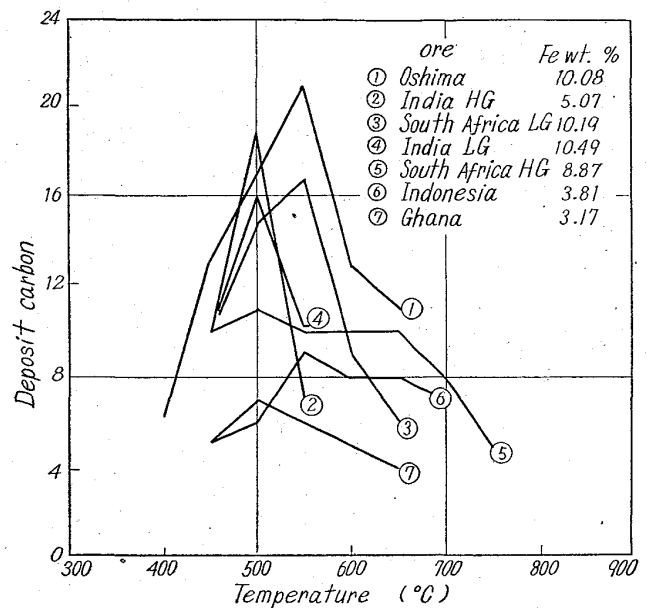


Fig. 9. Relationship between amount of deposit carbon (unit; mg/ore 500 mg) and temperature..

からである。(5)式の平衡関係および Fe が触媒としての機能をもつ領域などは W. BAUKLOH の研究⁶⁾で明らかである。それによると、CO 約 65% の CO-CO₂ 混合ガスでもなおカーボンデポジションは起こると考えられるけれども、CO ガス還元の場合よりは (5) 式の平衡は左へずれる。この CO 65% の場合にほとんどカーボンデポジションが起こらないものと考えて、CO ガス還元の場合の析出C量を検討してみた。その結果をFig. 9に示す。インドHG鉱の例外を除くとほとんど Fe 含有率にしたがつて析出C量が増減している。カーボンデポジションの起こらないか、少ないと思われるものは、豪州鉱、大江鉱、八雲鉱、上国鉱、土別鉱などであるが、これらには Fe 含有率の高いものもある。すなわち、バイ焼鉱では Fe 含有率は高くともカーボンデポジションは起こっていないようである。Fe の触媒作用はその物理化学的性状によつて異なり、バイ焼鉱の場合、触媒作用を持たない性状になつていいると思われされる。鉱石中の成分については W. BAUKLOH の研究⁶⁾によると、Mn の各酸化物、SiO₂、Al₂O₃ は CO の解離に影響をおよぼさず、FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃ は正触媒として、CaO は炭化物の生成により CO の解離を促進すると報告されている。平衡関係からすると、カーボンデポジションは CO 還元の場合には約 900°C 以上で、CO 65% 還元ガスの場合には約 730°C 以上で起こらなくなる。CO 65% 還元ガスの場合、730°C 以上では (5) 式の逆反応であるソリューションロス反応による重量減少が観察されるはずである。

Table 1. Weight-loss of manganese ore reduction with CO gas.

	Loss of weight (mg)			
		Calculated	Observed	
India, HG	[O]	10.98 (%)	54.90	80
India, LG	〃	9.42	47.10	80
South Africa, HG	〃	12.13	60.45	102
South Africa, LG	〃	11.02	55.10	88
Brazil	〃	14.45	72.25	96
Ghana	〃	13.16	65.80	88
Indonesia	〃	12.98	64.90	97
Australia	〃	14.08	70.40	90
Yakumo, A	〃	3.74	18.70	38
Oe, special	〃	2.89	14.45	34
Oe, common	[O]	3.30	63.25	70
	[CO ₂]	9.35		
Jōkoku, B	[O]	4.90	24.50	75
Jōkoku, C	[O]	2.43		
	[CO ₂]	14.74	85.85	78
Oshima	[O]	4.77	99.20	143
	[CO ₂]	15.07		
Shibetsu	[O]	5.08	25.40	83

還元中の Fe の形態の変化は鉱物組成の決定の場合と同様明らかでないが、カーボンデポジションが起こっていることから還元鉄が生成されていると考えられる。理論的にも当然 Fe まで還元されるはずである。

Table 1 には、いわゆる有効酸素²⁾(MnO を基準とした場合の Mn と結合している余剰酸素量) のみが除去される場合の重量減少量を示した。有効酸素量は前報¹⁾の供試鉱石の化学分析値より求め、表中 [O] で示される。また [CO₂] で示したのは炭酸塩としての CO₂ である。Table 1 では実測値が大となつて不純物の揮散、脱ガス、脱水などを考慮に入れると両者の差はなくなるであろう。さらに差の大きなものはインド LG 鉱、南阿 HG 鉱、南阿 LG 鉱などの Fe の含有率が高いものである。上国 B 鉱の差は炭酸塩の存在によるものと考えられる。土別鉱の場合は有効酸素量からブラウン鉱の含有率を求めると 60% 強にしかならず、化学分析で判明している不純物約 10% を合算してもなお不明組成が 30% 近くあることになる。このことが、計算値と実測値の差になつていていると考えられる。これらの例外を除くと、いずれの鉱石についてもその重量減少量とその構成鉱物の還元反応として説明してほぼ矛盾のない結果が得られた。

IV. 製錬炉内反応および予備還元

以上の試験結果に基づき 2, 3 の問題を考察した。

いずれの鉱石も CO による MnO までの還元は低温で容易に起こるから MnO までの還元は間接還元が主体である。しかし、実際には塊状鉱石のどの程度まで内部

に反応が進行しうるか、組成、酸化度、気孔率、粒度などが影響し、温度分布、ガス組成などがからむので、さらに検討して結論を出したい。また、カーボンデポジションの起こる鉱石については沈積する比容積大なる炭素のために鉱石が破碎され目づまりを生じ、炉況を害するだけでなく、MnO まで還元されることなく炉底に到り直接還元をうけると考えられる。カーボンデポジションの起こる鉱石は、この理由であまり好ましくない。

予備還元する場合、過剰にガスを供給するならば CO 10% のものでも鉱石を還元することが可能なことから、密閉電気炉排ガスは十分還元ガスとして活用可能であると考えられる。かえつて CO 濃度があまり高くないガスが還元中のカーボンデポジションをふせぐために有効である。さらにカーボンデポジションを積極的におさえるにはこれが起こる温度域をなるべく作らぬこと、また鉱石を長くこの帯域に滞留させぬことが肝要である。

還元生成物 MnO の安定性の問題は前述した通りであるが、予備還元、ホットチャージの効果を考えるならば、ロータリーキルンなどで還元後は大気に接触させずに、製錬炉に投入するのが好ましいと思われ。

V. 総 括

(1) CO ガスおよび CO-CO₂ 混合ガスにより各種マンガニ鉱石の還元を行ない、鉱物組成の差による被還元性の変化について検討した。被還元性は二酸化マンガニ鉱、炭酸マンガニ鉱のバイ焼鉱 (α -Mn₂O₃, Mn₃O₄ などの低位酸化マンガニ鉱)、ケイ酸マンガニ鉱の順に下ることが示された。いずれの鉱石も CO 還元によつて、MnO を生成することが明らかに示された。

(2) 二酸化マンガニ鉱は cryptomelane, pyrolusite, γ -MnO₂, birnessite などとの相でもほとんど被還元性には差を認められない。ただ、CO による還元と並行して単なる熱分解によつても還元状態 (Mn₃O₄ まで) に達しうるわけで、その分解の容易である結晶性の悪い γ -MnO₂ が反応性も良好であろうとの一般的推論¹⁾のうらづけを得た。

(3) 低温度で還元した場合、生成された MnO は冷却後空气中で不安定であるが、700°C 以上で還元生成させた MnO は冷却後空气中でもやや安定となることが示された。このことは結晶性の変化によるものであることを X 線回折により示した。

(4) ガス還元中にカーボンデポジションが観察される鉱石があり、特に Fe 含有率の高い鉱石にその傾向がいちじるしかった。

(5) 以上の試験結果に基づき、製錬炉内反応、予備

還元処理について2, 3の検討を加えた。

文 献

- 1) 柳橋, 浅田, 新谷, 一戸, 花田: 鉄と鋼, 49 (1963) p. 971~975
- 2) K. LORCK: Elkem Furnaces in Ferroalloy and Carbide Production. 1959, IV International Congress on Electro-Heat.
- 3) マーヴイン・ジェイ・ウデイ: 特許公報, 昭33-2761, 昭33-2762, 昭33-2856
- 4) J. P. COUGHLIN: Bureau of Mines, Bull. 542 (1954)
- 5) H. ULICH et alius: Arch. Eisenhüttenw., 14 (1940), p. 27
- 6) W. BAUKLOH: Metall. Wirtsch., 19 (1940), p. 463
- 7) 日本鉄鋼協会編: 鉄鋼便覧, (1959), p. 186
- 8) 今井, 金子: 鉄物, 1 (1954), p. 424

ガス攪拌法による純酸素転炉における脱燐の促進*

(優先脱燐に関する研究—I)

加藤 健**・今井純一***・藤原和彦***

Acceleration of Dephosphorization in Oxygen Converter under Agitation by Blowing of Gas.

(Studies on preferential dephosphorization—I)

Takeshi KATO, Junichi IMAI and Kazuhiko FUJIWARA

Synopsis:

Using a small test L.D. converter, experiments were carried out on preferential dephosphorization in the period of desiliconization blowing of L.D. converter and especially, the relation between the rate of dephosphorization and the intensity of agitation of molten bath was investigated.

The results obtained are as follows:

- 1) The rate of dephosphorization is given by the formula, $dp/dt = k[p]^n$, where $n=1$ in the period of desiliconization blowing.
- 2) Dephosphorization is promoted by hard agitation of molten bath. However, when the agitation of molten bath is intensified by blowing oxygen itself, decarburization is promoted simultaneously.
- 3) By injection of inert gas for agitation into the bath in the period of desiliconization blowing, dephosphorization is promoted extremely without any promotion of decarburization; and under the optimum conditions, a very low content of phosphorus can be obtained at high carbon range.

(Received 18 Feb. 1963)

I. 緒 言

原料事情から考えて銑鉄中の含P量は将来ともいじりしく悪化することはないかと思われるが、現在使用している転炉用銑は平炉用銑より若干Pを低目としており純酸素転炉で脱Pが一つの問題であることは否定できない。

特に高級鋼あるいはCの高目の鋼を対象として考えた場合、優先脱Pが問題となる。

脱P反応に関する研究は多いが、平衡論的なものが主

で速度論的なものは非常に少ない。最近特に脱Pを考えたLD-AC法、カルド法、ローター法など種々な方法が工業化されるにいたり、脱P速度の定量的な研究が重要となつてきている。

脱P速度に関しては溶鋼のPの移動速度をR.I.を用いて実験し脱P機構を考察した研究¹⁾、トーマス転炉の

* 昭和37年4月本会講演大会にて発表
昭和38年2月18日受付

** 八幡製鉄株式会社八幡製鉄所技術研究所, 工博
*** 八幡製鉄株式会社八幡製鉄所技術研究所