

(8)

マンガン鉱石の炭素還元におよぼす酸化鉄の影響

室蘭工業大学 O 田 中 章 彦 ・ 片 山 博

I 緒言

マンガン鉱石の還元にあたって介在する諸成分が酸化マンガンの還元如何なる影響を與えるかについて従来あまり調べられていない。吾々はさきに酸化マンガンの炭素還元の機構について研究しすでにその成果を報告したが、これに次いで酸化マンガンに酸化鉄を混合し、天然鉱石と比較検討しやすい状態まで焼結かつ部分還元して得た試料について炭素還元を行ない。含まれる酸化鉄が酸化マンガンの還元如何に作用するかをいろいろな条件で試験を行ない検討した。

II 実験方法

天然の鉱石はその酸化度がまちまちであり、炭酸塩、水酸化物も含まれている。これらの被還元性と比較検討するために、これらが1000°C付近まで加熱された状態まで、吾々の試料に予備処理を加え、この状態を基準として炭素還元による還元率の変化を調べた。すなわち、試薬  $MnO_2$  より調製した  $Mn_3O_4$  に5, 10, 15%の試薬  $Fe_2O_3$  を混合し、まず  $N_2$  気流中で1000°C, 30min 予加熱し、つづいて  $CO$  気流中で1000°C, 60min 予還元を行なった。これらの処理により  $Fe_2O_3$  は大部分還元され、酸化マンガンは  $MnO$  になるとともに鉱物相が安定化した。この間の変化をX線回折により追及した。予加熱間に酸化鉄と酸化マンガンは *Jacobsonite* を生成するが還元雰囲気では容易に消失し、炭素還元間にはその作用がないことがわかった。このようにして得た試料に黒鉛粉を加え各条件で炭素還元を行なった。

III 結果と検討

各温度で60min炭素還元を行なった結果を図-1に示す。酸化鉄の添加量が増す程酸化マンガンの還元量が増す。なお酸化鉄はマンガンに優先して還元され、炭化鉄となり、これが遅れて生成する  $Mn_7C_3$  に固溶することが試料のX線回折によつて判った。したがつて酸化鉄の酸化マンガンの炭素還元に対する促進効果の第1因として次のことが考えられる。すなわち還元生成した  $Mn_7C_3$  相はすでに生成している炭化鉄をたぐちに固溶し、この溶体の  $Mn_7C_3$  の活量が低下し、平衡は生成側に移り酸化マンガンの還元が促進されることになる。しかし添加した  $Fe_2O_3$  が酸化マンガンに優先して還元されるため、その還元收縮により、組織に小亀裂・空隙ができ雰囲気かすの  $Ar$  と生成かすの  $CO_2$  との拡散が容易になり、反応速度が増すという第2因も考えられる。これを確かめるために酸化鉄の代りに鉄粉を加えて同様の実験を行なったところ図-2に示すように同様の還元促進作用があることがわかった。したがつて第2因は否定されべきであり、他にも原因は考えられぬこともないが第1因によるものと吾々は考えている。次に天然鉱から比島鉱、南阿鉱の2種を選び、これと全く同一  $Mn/Fe$  比の合成試料と同一条件で比較試験を行なった。この結果を図-3に示す。前者は後者と鉱物組織も異り、酸化鉄以外の介入成分を含むにもかかわらず、各温度においてさわめて近似した還元進行状態を示した。このことはマンガン鉱中の他の成分にくらべて酸化鉄含量が酸化マンガンの還元に最大の作用を持つことを示すものといえよう。

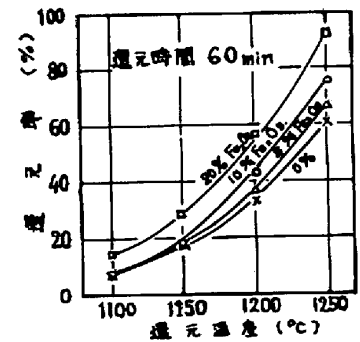


図 - 1

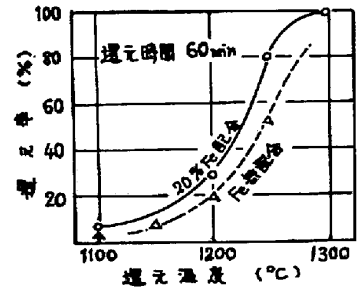


図 - 2

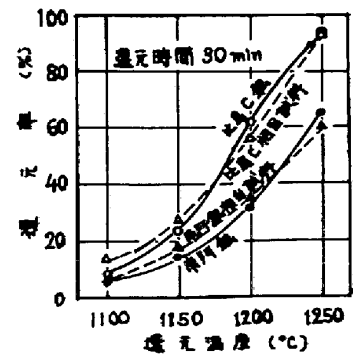


図 - 3