

強攪拌浴におけるマンガン焼結鉱の溶融還元反応 論文

藤田正樹*・片山裕之*²・石川英毅*²・梶岡博幸²

Smelting Reduction of Sintered Manganese Ore in Stirred Bath

Masaki FUJITA, Hiroyuki KATAYAMA, Hidetake ISHIKAWA and Hiroyuki KAJIOKA

Synopsis:

Reduction of sintered manganese ore in stirred bath was investigated with a 70 kg scale induction furnace and with a 600 kg scale top and bottom blowing converter.

(1) The change of total manganese content in slag, $(T. Mn)$ is expressed by a first order rate equation. The rate constant, k_1 and final manganese content in slag, $(T. Mn)_f$ are affected by CaO/SiO_2 ratio, temperature, manganese content in metal, the amount of coke and the condition of bottom blowing. k_1 and $(T. Mn)$ are almost constant with $[Mn]$ over 25%. In such a condition, it is shown by X-ray transmission method that reduction site is limited to the coke-slag boundary.

(2) Bottom blown oxygen gas accelerates the reoxidation of manganese and dust formation in the present case, contrary to the case of chromium smelting reduction.

(3) Top blowing oxygen must be blown softly over thick slag layer in order to keep the metal bath away from oxygen jet.

It is concluded that the smelting reduction with top and bottom blowing converter is applicable to the production of ferromanganese.

Key words: smelting reduction; ferro-manganese; sintered manganese ore; converter; top and bottom blowing.

1. 緒 言

前報¹⁾において、上底吹き転炉型溶融還元法による高炭素フェロクロム製造の原理的可能性を示した。本報では、この方法を高炭素フェロマンガンの製造に応用することを目的として行つた試験結果について述べる。

高炭素フェロマンガンは、現在、主として電気製錬法で製造されている²⁾。最近では、製鋼転炉にマンガン鉱石を直接投入して、 $[Mn]:1\%$ までの合金化を行う方法も実用されるようになってきている^{3)~5)}。生成スラグのマンガン含有量の実績値は前者の場合には15~30% (すなわち、 $(Mn)/[Mn]:0.2\sim0.4$)、後者の場合には25~35% ($(Mn)/[Mn]:25\sim50$)である。

これに対して、本報が対象とする溶融還元法は、上底吹き転炉で吹酸しながらマンガン鉱石あるいはその予備処理物を溶融・還元して、高炭素フェロマンガン(できれば $[Mn]:\sim75\%$ 、少なくとも $[Mn]:40\%$ 以上)を

製造し、同時に生成するスラグ中のマンガン含有量を十分に低下すること(例えば、系外に直接排出できるようにするために $(Mn):8\%$ 以下程度、すなわち $(Mn)/[Mn]\leq 0.2$)を狙っている。

試験のポイントは、フェロクロムとフェロマンガンの溶融還元挙動の共通点と相違点を把握し、特に、

(i)マンガン酸化物の還元を促進して、スラグ中のマンガン含有量を低下するための条件

(ii)マンガンのダスト化を抑制するための条件を見出すことにある。

2. 実験方法

吹酸を行わない70kg規模基礎実験の装置は前報¹⁾と同じである。 $[Mn]:5\sim60\%$ の炭素飽和溶湯上に、マンガン原料、コークス、フラックスを一括添加し、以後のスラグ中マンガンの挙動を調べた。主な試験条件をTable 1に示す。マンガン原料としてはマンガン焼結鉱

昭和61年10月本会講演大会にて発表 昭和62年4月13日受付 (Received Apr. 13, 1987)

* 日本重化学工業(株)フェロアロイ事業部 (Ferro Alloy Div., Japan Metals & Chemicals Co., Ltd.)

*² 新日本製鉄(株)製鋼研究センター 工博 (Steelmaking Technology Lab., Nippon Steel Corp., 1-1 Kimitsu Kimitsu 299-11)

を用いた (Table 2). マンガンは鉱石中では主に MnO_2 であるが, 焼結鉱中では大部分が Mn_3O_4 の状態になっている.

スラグ試料は鉄棒に付着させて採取し, 破碎後, 肉眼で識別されるメタル粒を含むものを除いた後, 蛍光 X 線法で (T.Mn), (T.Fe), (SiO_2), (CaO), (MgO), (Al_2O_3) を, また, 酸溶解後, 原子吸光光度法で (メタリック Mn), (メタリック Fe) を分析した.

上底吹き酸実験には, 前報¹⁾ で用いたものと似ているが炉内容積がやや大きい別の炉 (700 mmφ×1500 mm) を用い, 炭素飽和高マンガン溶湯上にマンガン原料 (主としてマンガン焼結鉱, 一部のヒートではマンガン鉱石 (Table 2)), フラックス, コークスを間欠的に添加し, 溶湯温度をほぼ一定に保ちながら, スラグ中マンガンの

Table 1. Experimental conditions (70 kg capacity).

| | | Standard | Variation |
|--------------|----------------------|----------|-------------|
| Metal bath | Amount [%Mn] | 70 kg | — |
| | Temperature | 40% | 5~60% |
| | | 1600°C | 1500~1650°C |
| Sinter | Amount | 6 kg | — |
| | | Size | 3~10 mmφ |
| Coke | Amount | 1.5 kg | 0~1.5 kg |
| | Size | 5~10 mmφ | — |
| Slag | Amount | 2 kg | — |
| | CaO/SiO ₂ | 1.3 | 0.6~1.5 |
| Ar flow rate | | 8 NI/min | 2~10 NI/min |

Table 2. Compositions of materials (%).

| | T.Mn | Mn ⁴⁺ | T.Fe | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | P | S |
|------------------|------|------------------|------|-----|------------------|--------------------------------|-----|-------|-------|
| Sinter (3~10 mm) | 52.4 | 14.2 | 5.3 | 9.3 | 5.9 | 5.7 | 1.2 | 0.084 | 0.090 |
| Ore (~3 mm) | 52.0 | 51.0 | 1.9 | 0.2 | 1.3 | 2.0 | 0.6 | 0.061 | 0.011 |

Table 3. Experimental conditions (600 kg capacity).

| | | | |
|----------------|----------------------|---|-------------|
| Metal bath | Amount | 600 kg | |
| | Composition | | |
| | | Mn : 20~60%, C : Saturation | |
| | | 1500~1600°C | |
| Slag | Amount | ~250 kg | |
| | Composition | Al ₂ O ₃ : ~10% MgO : ~10% CaO / SiO ₂ : ~1.2, 1.6 | |
| Ore | Amount | 190~250 kg | |
| | | Type | Sinter, Ore |
| Coke | Amount | 230~280 kg | |
| | | Size | 15~25 mm |
| Top blowing | Nozzle | 7 holes | |
| | | Lance height | 500 mm |
| | | Oxygen | 1300 NI/min |
| Bottom blowing | Nozzle | Double (Inner tube : 4 mmφ) tyrere (Outer tube : 6 mmφ) | |
| | Combination of gases | • O ₂ (180 NI/min)-Ar (70 NI/min) • Ar (290 NI/min) | |

挙動を調べた. 実験は, マンガン原料を供給しながら行う“溶融還元期”と, マンガン原料の供給を止めて吹酸は続けて行う“仕上げ還元期”の組合せからなる. 主要な試験条件を Table 3 に示す.

スラグ試料の採取および分析方法は上記基礎実験と同じである. なお, ダストへのマンガン損失量は, 使用した諸原料の実秤値と分析値, およびメタル, スラグ試料の分析値にもとづいて物質収支をとった時の行方不明分として計算した.

3. 実験結果

3.1 70 kg 規模基礎実験結果 (吹酸なし)

(T.Mn), (T.Fe) の挙動の 1 例を Fig. 1 に示す. (T.Mn) 中に占める (メタリック Mn) の量は, 絶対値で 0.5% 程度, 割合としては数% から 10% 以下程度であるので, 以下の解析では (T.Mn) の全量が酸化物として存在するとみなすことにする. (T.Mn) の挙動は, 十分な時間経過後の到達値を (T.Mn)_f とおけば, マンガン原料溶融過程の影響を受けていると思われる約 20 min を除いて, 見かけ上 1 次反応式 (1) で整理できる.

$$-\frac{d(T.Mn)}{dt} = 2.303 k_1 \{(T.Mn) - (T.Mn)_f\} \dots\dots\dots (1)$$

ただし, (T.Mn) は時間 t におけるスラグ中マンガン濃度, k_1 は見かけの反応速度定数である.

なお, 実験中の [%Mn] の増加量は [Mn] 初期値が

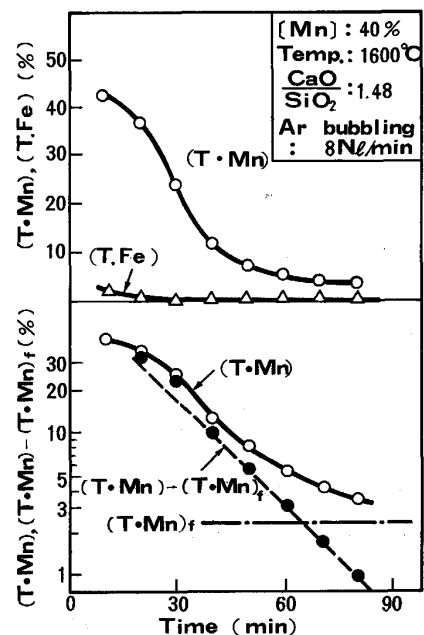


Fig. 1. Typical behaviour of (T.Mn) during the smelting reduction in 70 kg scale.

低い場合でも最大約 3% である。後述 (Fig. 3) での [%Mn] の値としては到達値を用いた。

マンガン還元反応の特性値である k_1 と $(T \cdot Mn)_f$ におよぼす諸条件の影響は次のとおりである。

(a) スラグ組成の影響 (Fig. 2)

CaO/SiO₂ 比が高いほど、 $(T \cdot Mn)_f$ は低下する。一方、 k_1 は CaO/SiO₂ 比によつてほとんど変化しない。

(b) [%Mn] の影響 (Fig. 3)

[Mn] ≤ 25% では [%Mn] が高くなるほど k_1 は小さ

くなり、 $(T \cdot Mn)_f$ は大きくなる。しかし、[Mn] > 25% では [%Mn] に関係なく、 k_1 と $(T \cdot Mn)_f$ はほぼ一定となる。

(c) 温度と攪拌強さの影響 (Fig. 4)

温度が高いほど、 $(T \cdot Mn)_f$ は低くなり、 k_1 は大となる。見かけの活性化エネルギーは 35~42 kcal/mol である。なお、同図には底吹き Ar 量を変えた場合の結果も示しているが、攪拌が強くなるほど k_1 は大きくなり、一方、 $(T \cdot Mn)_f$ は変化しないという予想どおりの結果が得られている。

(d) コークス量の影響 (Fig. 5)

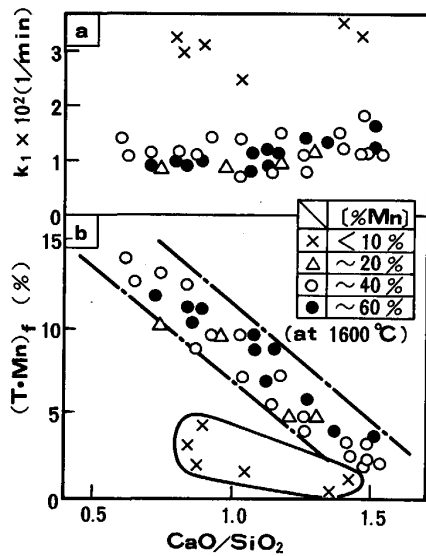


Fig. 2. Influence of CaO/SiO₂ on k_1 and $(T \cdot Mn)_f$ (70 kg scale).

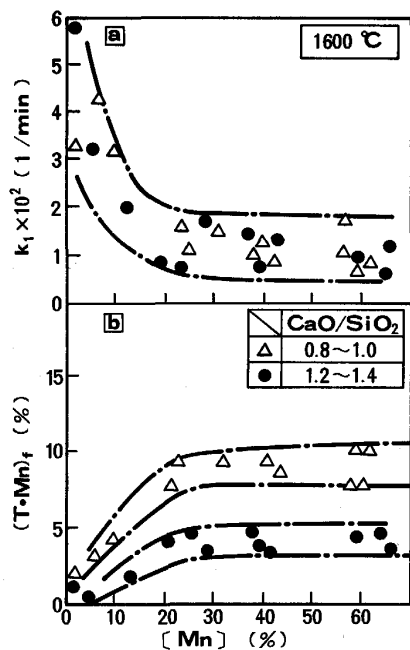


Fig. 3. Influence of manganese content of metal bath on k_1 and $(T \cdot Mn)_f$ (70 kg scale).

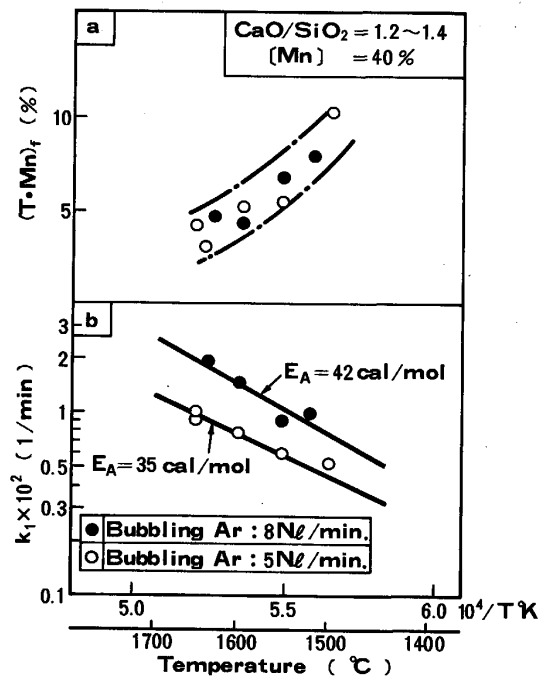


Fig. 4. Influence of temperature on $(T \cdot Mn)_f$ and k_1 (70 kg scale).

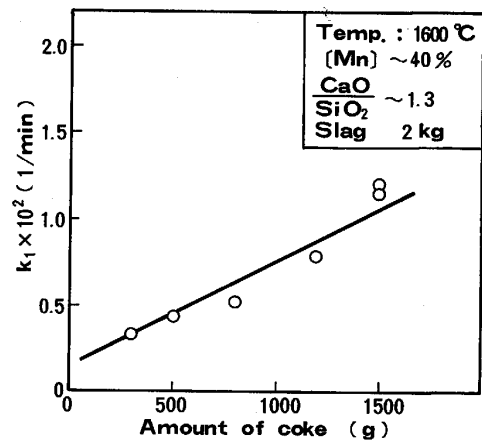


Fig. 5. Influence of the amount of coke on k_1 (70 kg scale).

スラグ量を一定(2 kg)にしてコークス量を増加すると k_1 は直線的に大きくなる。コークス量ゼロの実験はスラグが著しくフォーミングするので行いがいが、Fig. 5 の外挿値として得られる k_1 (これはスラグ-メタル界面反応に対応すると思われる) は小さい。これらの

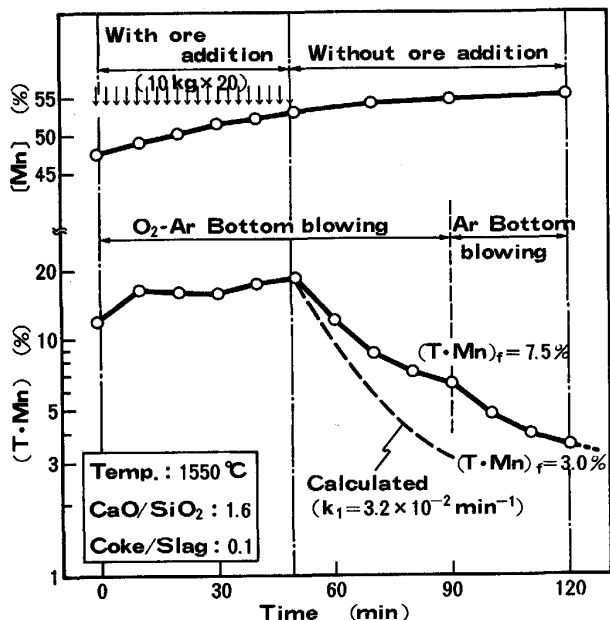


Fig. 6. Example of change of [Mn] and (T.Mn) during smelting reduction with 600 kg top and bottom blowing converter (Table 4-Heat No. 5).

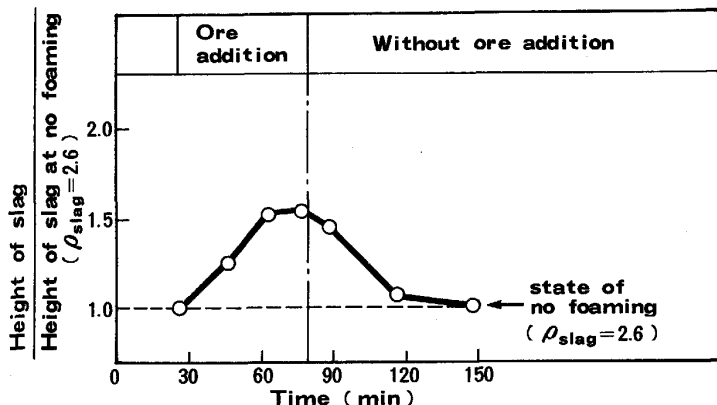


Fig. 7. Change of slag height during smelting reduction (600 kg scale).

Table 4. Principle condition and result of each experiment with 600 kg top and bottom blowing converter.

| No. | [%Mn] Initial/Final | Temperature (°C) | CaO/SiO ₂ | Period with out ore addition | | | | Period without ore addition | | |
|-----|------------------------|---------------------|----------------------|------------------------------|--------------------------|---------------|-----------|-----------------------------|---------------|-----------------------|
| | | | | Sintered ore (kg) | Bottom blowing gas | Time (min) | (%T. Mn) | Bottom blowing gas | Time (min) | (%T. Mn) _f |
| 1 | 0/11 | 1500±10 | 1.2 | 200 | O ₂ -Ar | 56 | 6.2~15.3 | O ₂ -Ar | 55 | 6.2 |
| 2 | 20/26 | 1500±10 | 1.2 | 200 | O ₂ -Ar | 46 | 15.6~24.3 | O ₂ -Ar | 55 | 11.5 |
| 3 | 19/28 | 1550±10 | 1.6 | 210 | O ₂ -Ar | 62 | 10.8~18.4 | O ₂ -Ar | 60 | 6.8 |
| 4 | 46/51 | 1550±10 | 1.6 | 190 | O ₂ -Ar | 45 | 16.0~20.8 | O ₂ -Ar | 60 | 7.4 |
| 5 | 49/53 | 1550±10 | 1.6 | 200 | O ₂ -Ar | 49 | 15.4~17.8 | O ₂ -Ar | 40 | 3.6 |
| | | | | | Ar | 30 | | Ar | 30 | |
| 6 | 46/55 | 1550±10 | 1.6 | 250 | O ₂ -Ar | 69 | 15.9~18.4 | Ar | 40 | 4.5 |
| 7 | 45/54 | 1550±10 | 1.6 | 230 | Ar | 63 | 13.3~16.9 | Ar | 20 | 6.3 |
| | | | | | | | | Ar | 33 | 3.9 |

結果はフェロクロムの場合¹⁾と似ている。

フェロクロムの場合¹⁾と比較すると、マンガン合金の場合にはみかけの平衡酸化物濃度: (T.Mn)_f のレベルが高く、それにおよぼすスラグ塩基度と温度の影響が大きいことが特徴である。適正スラグ組成は、操業温度を1500~1600°Cとし、Fig. 2 の関係とスラグ融点を考え合わせると、CaO/SiO₂=1.4~1.6となる。

3.2 600 kg 規模上底吹き実験

スラグ中のマンガンの挙動の1例を Fig. 6 に示す。“溶融還元期”の (T.Mn) の値は、マンガン酸化物の供給速度と還元条件の組合せによつてきまる。“仕上げ還元期”に入つてマンガン酸化物の供給を止めると (T.Mn) の値は徐々に低下する。しかし、フェロクロムの場合と異なり、底吹きガスとして O₂ を用いた場合に (T.Mn)_f の値が高く、(T.Mn) を目標とする 8% 以下にするのに長時間を要するという問題がある。その対策として底吹きガスを Ar のような非酸化性のものに切り換えたところ、いつたん停滞しかけた (T.Mn) の値が再び低下した。その (T.Mn)_f の値: 3.0% と $k_1=3.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ を用いて(1)式で計算すると Fig. 6 中の破線のようになり、(T.Mn): 25% から 8% まで低下するに要する時間は約 20 min に短縮されることになる。

他の試験条件での結果を Table 4 にまとめている。[%Mn] は (T.Mn) の挙動にあまり影響していないこと

がわかる。また、上記の“仕上げ還元期”に底吹きガスを Ar に切り換えた時の効果は No. 7 の実験で確認された。

吹錬中のスラグ高さは、鉄棒を挿入して測定した。その結果によると、スラグはクロム合金の場合よりもややフォーミングしやすい傾向にある。しかし、スラグ中に約 5 重量%以上のコークスが共存していると、Fig. 7 に示すように、スラグのかさは気泡を含まない時に比べて最大 1.5 倍程度であり、ほぼ安定した操業が可能である。ただし、コークスが少なくなると激しくフォーミングしてスラグが炉口からあふれ出す。

吹錬中のスラグ内のコークス分布を測定した結果の 1

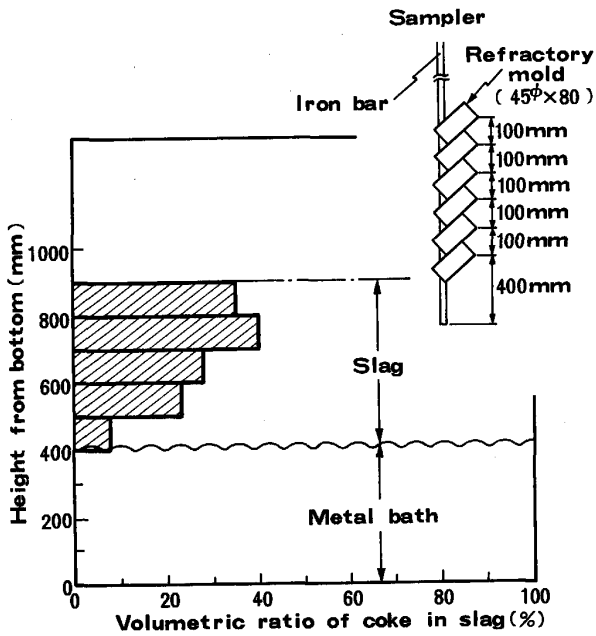


Fig. 8. Example of the distribution of coke in slag (600 kg scale).

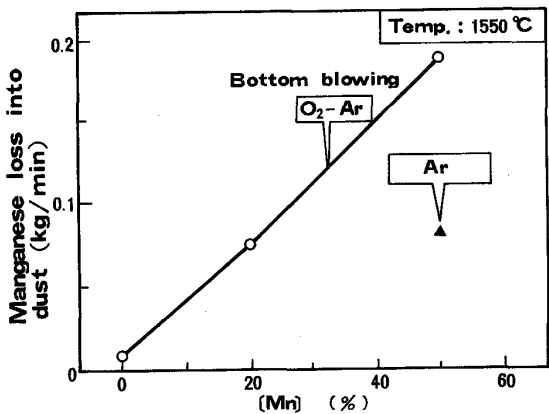


Fig. 9. Influence of [Mn] and bottom blowing condition on the manganese loss into dust (600 kg scale).

例を Fig. 8 に示す。これは、多連たこつぼ型サンプラーをスラグ中に挿入して採取した試料中の T.C を分析することによって求めたものである。強攪拌されているスラグ中にコークスが巻き込まれ、それが還元反応サイトになっていることが伺える。

マンガン原料として、焼結鉱のかわりに生鉱石 (Table 2) を用いた場合には、間欠投入法では投入直後に発生する火炎が激しい。しかし、連続投入などの方法をとれば、作業上問題にならない程度にできる。なお、(T.Mn) の挙動は焼結鉱を使用した場合とほとんど差は認められなかった。

[Mn] ≈ 50% の場合、ダスト中の (T.Mn) は 55%、(T.Fe) は 7% であつた。ダストに移行するマンガン量は、Fig. 9 に示すように [%Mn] とともに増加する。また底吹きガス条件によつて大きく影響される。O₂ 底吹きの場合に比べて、Ar ガス単味底吹きの場合にはダストへ移行するマンガン量は半分程度に減少している。

4. 考 察

4.1 マンガン還元挙動におよぼす [%Mn] の影響

Fig. 3-a において、[Mn] > 25% では k_1 はほとんど一定になることを示した。ほぼ同様の関係がクロム合金の場合にも認められており、その理由として、[Cr] > 20% ではスラグ-メタル界面が還元反応サイトとしてはほとんど機能しなくなるためと推察した¹⁾。マンガン合金の場合については、X線透過法により還元反応サイトを直接観察して確認することを試みた。

実験装置は月橋ら⁶⁾が報告しているものと同じである。1500°C に加熱されたシリコニット炉内で、内径 30 mm の黒鉛るつぼを用いて炭素飽和 Fe-Mn 合金 ([Mn]=7%, 22%, 50%) を溶解後、約 50 g の粒状合成スラグ ((T.Mn)=18%, (T.Fe)=0.3%, (CaO)=34%, (SiO₂)=24%, (MgO)=6%, (Al₂O₃)=9%) を添加する。ついで約 10 mm^f のコークスを 5 粒添加し、メルト内での気泡発生状況を透過 X 線で連続観察した。なお、スラグにはマンガン焼結鉱 (Table 2) を間欠的に追加投入して、(T.Mn) を 10~20% の範囲内に維持した。

各 [%Mn] における気泡発生状況を Fig. 10 に示す。いずれの場合にもコークス-スラグ界面では気泡発生が認められた。一方、スラグ-メタル界面での気泡発生は、[Mn]=7% では顕著に認められたが、[Mn]=22% ではきわめて稀にしか認められず、[Mn]=50% では全く認められなかった。

この結果から [%Mn] が高くなるほど還元反応サイトとしてのスラグ-メタル界面の寄与率が低下し、[Mn]

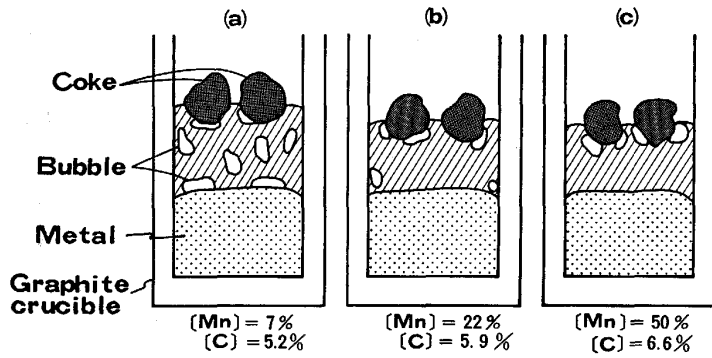
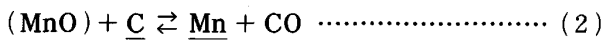


Fig. 10. Sketch of X ray transmission image of reduction of manganese oxide.

≥25% では還元反応はほとんどコークス-スラグ界面に限定されることが確認された。

つぎに、[Mn]>25% では (T.Mn)_f が [%Mn] に関係なくほぼ一定になるという現象 (Fig. 3-b) を検討してみる。この (T.Mn)_f はマンガン酸化物の還元を十分に時間をかけて行つた時のスラグ中到達マンガン濃度 (還元側からの) である。同一の実験装置で、マンガンを含まないスラグを投入してマンガン濃度を増加させて到達マンガン濃度 (酸化側からの) を求めた。結果を Fig. 11 の ●印で示す。両者の到達度はほぼ一致していることから、(T.Mn)_f の値はこの反応系の平衡値と考えることができる。

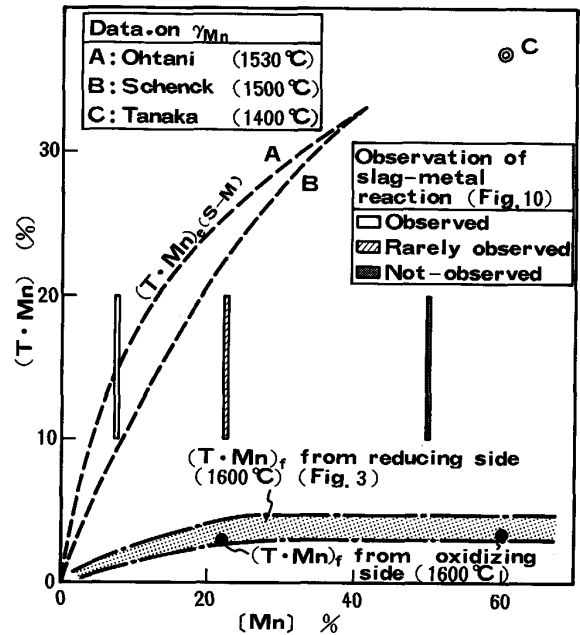
一方、スラグ-メタル間のマンガン分配平衡については熱力学データを用いて次のように計算される。



$$\log K = \log \frac{a_{Mn} \cdot P_{CO}}{a_{MnO} \cdot a_C} = -\frac{11600}{T} + 7.6237 \dots (3)$$

(%MnO) と a_{MnO} の関係は、ABRAHAM らの実験結果⁸⁾ をもとに田中⁹⁾ が計算により外挿した値 (例、(MnO)=5% の時、a_{MnO}=0.025、(MnO)=10% の時、a_{MnO}=0.060) を用いることにする。また、[%Mn] と a_{Mn} の関係については、OHTANI¹⁰⁾、SCHENCK ら¹¹⁾ および田中⁹⁾ の結果を用いる。そして、(3)式において P_{CO}=1 atm、a_C=1、T=1873 K とおいて [Mn] と (T.Mn) の関係を計算すると Fig. 11 の A, B, C のようになる。ここで縦軸の値は (T.Mn)_{e(S-M)}:スラグ-メタル間反応の平衡 (スラグ中) マンガン濃度である。

なお、Fig. 11 には Fig. 10 で示した X 線透過によるスラグ-メタル界面での反応状況も書き込んでいる。[Mn]=7% の時には明らかにマンガン還元反応による気泡発生が認められた。これは、その時の (T.Mn) が (T.Mn)_{e(S-M)} よりも高い値にあることと対応している。[Mn]=22% ではスラグ-メタル界面でわずかに気泡発生が認められたことから、実際の (T.Mn)_{e(S-M)} は Fig. 11 の A, B よりやや低い可能性がある。それにしても



(T.Mn)_{e(S-M)} Equilibrium relation between slag and metal calculated

Fig. 11. Comparison of various relation between [Mn] and (T.Mn) (CaO/SiO₂~1.3).

(T.Mn)_{e(S-M)} と (T.Mn)_f はかなり隔たつている。

両者の関係は次のように説明できる。

70 kg 規模試験での還元反応サイトをスラグ-メタル界面、コークス-スラグ界面に分けて考えると、全体の反応速度は(4)式であらわすことができる。

$$-\frac{d(T.Mn)}{dt} = k_{S-M} S_{S-M} \{ (T.Mn) - (T.Mn)_{e(S-M)} \} + k_{S-C} S_{S-C} \{ (T.Mn) - (T.Mn)_{e(S-C)} \} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、k_{S-M}、k_{S-C} はそれぞれスラグ-メタル、スラグ-コークス界面での速度定数、S_{S-M}、S_{S-C} はそれぞれの界面積である。コークス表面で生成したメタルは系外に除去されてゆく (すなわち、メタルの凝集、分離、沈降がおこる) ことを考えて、スラグ-コークス界面での

平衡値：(T.Mn)_{e(S-C)} はゼロとおいてみる。(4)式を整理して、(1)式と比べてみると、(5)式が得られる。

$$(T.Mn)_f = \frac{k_{s-M} S_{s-M}}{k_{s-M} S_{s-M} + k_{s-C} S_{s-C}} \cdot (T.Mn)_{e(S-M)} \dots\dots\dots (5)$$

Fig. 11 の関係から読みとると (T.Mn)_f = (1/6 ~ 1/10) × (T.Mn)_{e(S-M)} であるが、70 kg 規模試験では Ar ガス底吹きの影響で P_{CO} が低下していた可能性があることを考慮して例えば (T.Mn)_f = 1/5 (T.Mn)_{e(S-M)} とおけば、(5)式より

$$k_{s-C} S_{s-C} = 4 k_{s-M} S_{s-M} \dots\dots\dots (6)$$

が得られる。(6)式の定量的妥当性についてはさらに検討を要するが、以上のように考えることにより Fig. 3 の関係を定性的に説明することができた。

本研究では試験は [Mn] 60% 以下でしか行っていないが、Fig. 3 の関係から、例えば [Mn] 75% についても同一の原理で溶融還元反応を行えると推定される。

4.2 上底吹き条件とスラグ量の影響

フェロマンガンのような高マンガン合金の溶融還元製錬を工業的に可能ならしめるには、

(1) 吹酸を行っても (T.Mn)_f を十分に低下できること

(2) ダスト発生を抑制すること

(3) 炉内二次燃焼率 ($\frac{\%CO_2}{\%CO + \%CO_2} \times 100\%$) を高めて炭材単位量あたりの発熱量を大にし、炭材原単位を低下できること

が望ましい。

上底吹き実験でのダストへのマンガン損失量の経時変化の1例を Fig. 12 に示す。吹錬初期約 20 min、スラグ生成量が少ない時間にマンガン損失速度が大きいことが伺える。この時期は同時に炉内二次燃焼率も低目である。これらの現象は、スラグ生成量が少ないので上吹き酸素ジェットが直接メタル浴にあたっていたと考えれば説明できる。二次燃焼率が低下するのは CO₂ がメタルと反応して CO に戻るからである。したがって上吹き条件としては、多量スラグの存在下で酸素をソフトブローし、酸化性雰囲気とメタル浴を遮断しておくことが、フェロクロム製錬の場合¹⁾と同様、重要である。なお、フェロマンガン製錬時の生成スラグ量は 500~600 kg/t-メタルであつて、フェロクロム製錬時の 1/2 程度であるが、スラグの一部を次ヒート製錬用に残してゆく形で操業を行えば、必要なスラグ量を確保することが可能である。

次に底吹きの影響であるが、さきに底吹き O₂ が (T.Mn)_f を高めること (Fig. 6)、またダスト生成量を

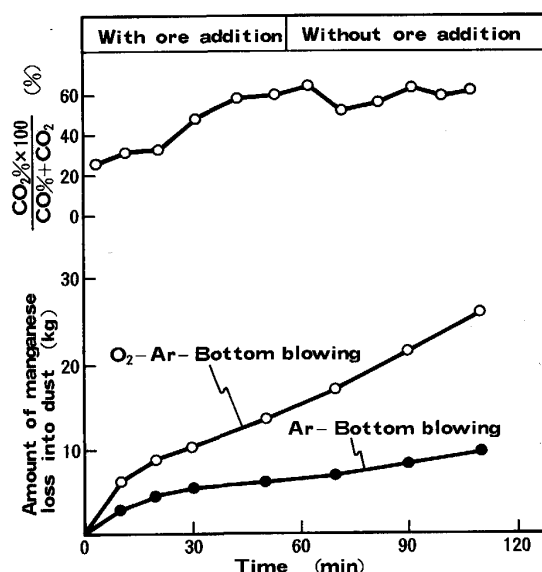
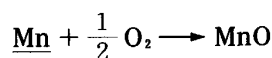


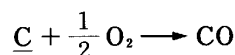
Fig. 12. Change of the amount of manganese loss into dust during smelting reduction.

増加せしめること (Fig. 9) を示した。

底吹き羽口から吹き込まれた O₂ が、Mn, C と反応すれば、



$$\Delta H_{298} = -92 \text{ kcal/mol}^{12)} \dots\dots\dots (7)$$



$$\Delta H_{298} = -26 \text{ kcal/mol} \dots\dots\dots (8)$$

によつて発熱する。特に Mn の酸化が進むと高温部を生じ、Mn 蒸発が促進される。したがつて、底吹きガスを非酸化性にすることが望ましい。

メタル浴の Mn/Fe が 50/43 の時、生成ダスト(上吹き起因と底吹き起因を合わせて)の Mn/Fe は 55/7 であつた。気相側拡散律速を仮定した LANGMIRE の式¹³⁾によつて計算すると蒸発物の Mn/Fe 比は、1550°C の時 457, 1800°C の時 168 となる。ただし、メタル浴中の Mn の活量係数は 0.37¹⁰⁾, Fe の活量係数は 1 とおいた。Mn と Fe のダスト化がバブルバーストと蒸発によつておこると仮定して、Mn と Fe のバランスから計算すると、バブルバーストに起因するものが約 25%、蒸発に起因するものが約 75% となる。

マンガン鉱石の製錬方法として現在実用化されている三つの方式、すなわち、

- (a) 電気製錬炉によるフェロマンガン製造²⁾
- (b) 溶鉱炉によるフェロマンガン製造¹⁴⁾¹⁵⁾
- (c) 製鋼工程でマンガン鉱石を使用して [Mn]: 1%

以下程度の直接合金を行う方法^{3)~5)}

と比較すると、本報の方法の特徴は次の諸点にあると考えられる。

(イ)エネルギー源の選択自由度が大きいこと。

電力に全面依存しないですむ。また、排ガスの二次燃焼率 ($\frac{CO_2}{CO+CO_2} \times 100\%$) を高められるので炭材単位量あたりの炉内での発熱量を大にでき、炭材原単位を低下できることが (b) よりも有利である。

(ロ) 1 段の処理工程で、マンガン回収率を最も高められる可能性があること。

(ハ) 製造品種、製造量の選択自由度が大きいこと。

(a) のように高炭素フェロマンガンを製造時に生成するマンガ含有量の高いスラグを処理するために中低炭素フェロマンガンを製造工程と組み合わせることが必要でなくなる。また、同一の設備で種々の品種の製品を作ることができ、その切換えも容易である。

したがって、本報の方法は、将来、各種フェロアロイ製造を集約化するという方向がとられた場合にプロセスとして特長を発揮できると考えられる。

5. ま と め

上底吹き転炉を用いた熔融還元法をフェロマンガンを製造に应用することを目的として、70 kg 規模基礎実験と 600 kg 規模上底吹き実験により、マンガン焼結鉱の熔融還元反応を調べた。

(1) (T.Mn) の挙動は、1 次反応式で整理できる。反応速度定数: k_1 と十分な時間経過後の到達マンガ濃度: (T.Mn)_f に影響をおよぼす主要な要因は、CaO/SiO₂ 比、温度、[%Mn]、コークス量、および底吹き攪拌条件である。

(2) [Mn] が 25% 以上では、 k_1 と (T.Mn)_f は [%Mn] に関係なくほぼ一定となる。 k_1 が一定になるのは、還元反応がおこる場所がコークス-スラグ界面に限定されるためであることを、X線透過による直接観察で確認した。

(3) クロム合金の場合とは異なりマンガン合金では、底吹き O₂ が再酸化とダスト生成に悪影響をおよぼして

いることが認められた。

(4) 酸素の上吹き条件としては、クロム合金の場合と同様、酸素ジェットがメタル浴にあたらないように多量スラグ共存状態でソフトブローすることが重要である。

フェロクロム熔融還元製錬の原理は、操業条件の一部を変えることにより、フェロマンガンを製造にも応用できる可能性があることを明らかにした。本法は、将来、各種フェロアロイの製造を集約することが必要となつた場合などに特長を発揮できると考えられる。

本研究の取りまとめにあたり、九州大学名誉教授・新日本製鉄株式会社顧問川合保治博士の御指導をいただきました。また、X線透過実験については、東京大学工学部金属工学科反応設計教室の装置を使わせていただき、相馬胤和教授、天辰正義博士の御指導を受けました。

文 献

- 1) 藤田正樹, 片山裕之, 桑原正年, 齊藤 力, 石川英毅, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 680
- 2) 第3版鉄鋼便覧I (日本鉄鋼協会編) (1980), p. 398 [丸善]
- 3) 森玉直徳, 佐藤宜雄, 中島陸生, 鹿子木正春, 迫村良一, 笹川正智: 鉄と鋼, **71** (1985), S145
- 4) 田岡啓造, 馬田 一, 野村 寛, 駒村宏一: 鉄と鋼, **71** (1985), S146
- 5) 副島利行, 小林潤吉, 松本 洋, 木村雅保, 星川有生, 竹添英孝: 鉄と鋼, **72** (1986), S179
- 6) 月橋文孝, 天辰正義, 相馬胤和: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 1880
- 7) 製鋼反応の推奨平均値 (学振製鋼第19委編) (1984), p. 49, 114
- 8) K. P. ABRAHAM, M. W. DAVIES and F. D. RICHARDSON: J. Iron Steel Inst., **196** (1960), p. 82
- 9) 田中章彦: 学位論文, マンガン系合金鉄の製錬に関する物理化学的研究, p. 93, 126
- 10) M. OHTANI: Sci. Rept. Tohoku Univ., **9** (1957), p. 426
- 11) H. SCHENCK and F. NEUMANN: Arch. Eisenhüttenwes. (1958), p. 263
- 12) O. KUBASCHEWSKI and C. A. ALOCK: Metallurgical Thermochemistry, 5th ed. (1979), p. 274, 294 [Pergmon Press]
- 13) I. LANGMUIR: Phys. Rev. (2), **15** (1913), p. 329
- 14) A. T. HARDWICK: Blast Furnace Ferromanganeses Manufacture by B. S. C. North East Coast Practice, Journées du Manganèse, Paris, Juin (1969)
- 15) F. GREENHALGH and W. HUNTER: Ferro Manganese Production at Workington, Journées du Manganèse, Paris, Juin (1969)