

## マンガン鉱石の予備還元過程における熱分析

寺山清志, 石黒隆義

(平成3年5月10日受理)

## Thermal Analysis for The Pre-reduction Process of Manganese Ores

Kiyoshi Terayama and Takayoshi Ishiguro

(Received May 10, 1991)

The present study is concerned with the pre-reduction process of some manganese ores using CO, H<sub>2</sub> and C as a reducing agent, respectively. The multi-techniques of TG, DTA and DTGA (Differential Thermal Gas Analysis) were used for more high precision measurements. MnO<sub>2</sub> or Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase in manganese ore is continuously converted into lower oxides under a suitable condition of temperature and oxygen partial pressures. MnO phase is obtained easily in the reduction process up to about 1273 K. The reduction of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, which yields MnO-FeO phase also investigated by the examination of X-ray diffraction.

## 1. 緒言

各種のフェロアロイは、今日の鉄鋼工業における脱硫剤、脱酸素剤などとして大量に使用されている。電力多消費を特徴とするフェロアロイ産業は過去10数年間において、二度にわたる石油危機にともなう粗鋼生産の伸びの停滞などによって大きな打撃を受けながらも幾多の技術革新や合理化を進めて今日に至ってきたが、今後の道はさらに険しさを増すものと思われる<sup>1)</sup>。このようなフェロアロイ産業を背景として、フェロマンガンの製造においても、粉鉱石の利用、電気炉の安定操業、マンガンの揮発損失の低減などのために粉鉱石の塊成、焼結、予熱・予備還元等の予備処理を行うとともに、高価な電力から安価な石炭を使用する高炉法(SF)への転換も一部で実施されてくるようになってきた<sup>2)</sup>。

一般に、フェロマンガンの主要な原料であるマンガン鉱石は酸化鉱、ケイ酸塩鉱、炭酸塩鉱に大別される

が、その組成、酸化度、結晶性も多岐にわたるため、高温における構成鉱物間の相互作用、複酸化物の生成などその加熱挙動は複雑である<sup>3)</sup>。とくに、固体炭素との共存のもとに行われるマンガン鉱石の還元反応に関する研究は実用上重要であるにもかかわらず、いまだ不明な点が多く、鉱物学的研究のほかに還元反応との関連における研究を進める必要がある。

マンガン酸化物の炭素による還元に関する研究<sup>4)~6)</sup>の一環として、本研究では主要な3種類の酸化マンガン鉱石について、予備加熱、炭素および将来的にも興味を持てる一酸化炭素ならびに水素ガスによる各還元反応過程に関する一連の基礎的な研究を行った。特に、従来の熱分析法(TG, DTA)以外に、示差ガス熱分析法(DTGA)<sup>7)</sup>による測定を併用して検討を加えた結果について報告する。

## 2. 実験

## 2.1 試料

本実験に使用したマンガン鉱石は、Table 1に示すような南ア(SA)鉱、ギャボン(G)鉱および(BHP)鉱の3種で、いずれもマンガン含有量が45~50%程度の普通鉱である。(SA)鉱と(G)鉱はMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の鉱

Department of Materials Science and Engineering,  
Faculty of Toyama University, Toyama 930, Japan  
富山大学工学部物質工学科: 富山市五福3190 〒930

Table 1 Chemical composition of manganese ores (mass %)

SA	Mn	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	46.64	11.23	7.92	0.29
G	CaO	MgO	P	S
	4.60	0.64	0.024	0.131
BHP	Mn	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	49.03	3.55	3.16	6.16
	CaO	MgO	P	S
	0.06	0.07	0.112	0.008
	Mn	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	48.94	2.75	5.32	3.46
	CaO	MgO	P	S
	0.06	0.07	0.059	0.005

石だが、(SA) 鉱のほうが鉄をはじめとする不純物が比較的多く含まれている。また、(BHP) 鉱はかなり純粋な MnO<sub>2</sub> 系の鉱石である。いずれの鉱石も粉碎してほぼ 1.05 × 10<sup>-4</sup> m (150 mesh) に粒度調整し、以下の測定に使用した。

また、炭素還元の場合、高純度グラファイトカーボンを He 雰囲気中 1473K で焼成して揮発分を除去した後、メノウ乳鉢中で粉碎して 23.8 × 10<sup>-4</sup> ~ 1.05 × 10<sup>-4</sup> m (8 ~ 150 mesh) に粒度調整して還元剤として使用した。

各還元ガス (CO, H<sub>2</sub>) と不活性ガス (He, N<sub>2</sub>, Ar) はいずれも従来の方法により精製して使用した<sup>4)</sup>。

なお、比較して考察するために、標準試料として MnO<sub>2</sub>, MnCO<sub>3</sub> 粉末などについても測定した。

### 2.2 測定

各加熱過程について以下に示す各熱分析装置を組み合わせて実施した。

各試料の加熱および還元過程における TG-DTA の測定は、炭素を還元剤として使用するため、検出部をすべてコーティングした耐蝕形試料ホルダーユニットを使用した理学電機製の熱分析装置 (Thermoflex 8100) と熱分析データ処理装置を組み合わせ、約 2 × 10<sup>-5</sup> kg の試料を試料パン (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 製) に秤取して実施した。また、必要に応じて日立製作所製 163 型ガスクロマトグラフを使用して各加熱、還元過程における発生ガスの分析を行った。

一方、CO ガスによる還元過程の場合、炭素の析出反応過程は従来の TG-DTA 装置では測定が困難なため、熱伝導度検出器 (TCD) 2 台がアスカライトトラップを介して直列に接続されている示差ガス熱分析装置<sup>7)</sup> を併用して測定した。予め揮発分を除去したカーボンポットに混合試料 (約 5 × 10<sup>-5</sup> kg) を秤取後、透明

石英管に挿入し、流量を制御したガスを流して測定するが、その構造の概略については、DTGA のデータに関する Fig. 4 に併記した。すなわち熱分解と炭素還元の場合<sup>4)</sup> は、全発生ガス (O<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub>) を第 1 の TCD で検出し、トラップで CO<sub>2</sub> を除去した後、残りの O<sub>2</sub> ガスを第 2 の TCD で検出する。また、He-CO, N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> などのガス還元過程の場合は第 1 の TCD を取り外し、還元反応に伴って発生した H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> をすべてトラップで除去した後、その還元ガスの時間的な減少量として第 2 の TCD で検出することができる。なお、これらの測定装置の具体的な操作・解析法はそれぞれの報告に詳述した<sup>4),6)</sup>。

一般に、マンガニおよびその化合物は化学的に極めて活性で、その蒸気圧も高く、たとえば 1473K における金属マンガニの蒸気圧は約 95Pa であり、鉄、クロムなどと比較して 10<sup>4</sup> 倍程度と極めて高い。したがって、測定上の困難が多く、従来の熱重量法だけでは十分な結果が得られにくい。今回は示差ガス熱分析法 (DTGA) を活用することで満足な結果を得ることができた。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 X線回折

各試料について、X線回折 (Fe-Kα) を行った結果を Fig. 1 に示したが、いずれも回折線の強度は比較的弱い。マンガニ鉱石には非晶質物質も相当多量に存在することが考慮されるため、X線回折に最も顕著に現

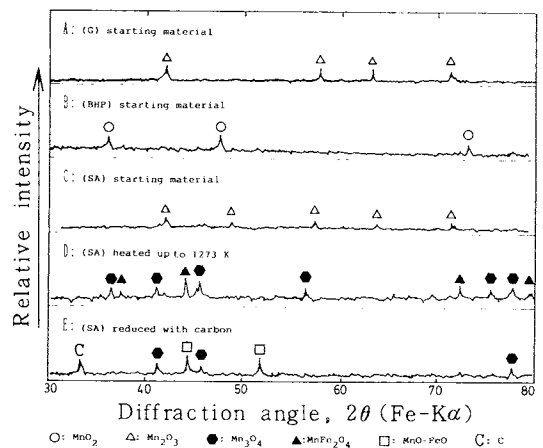


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of manganese ores. A-C; starting materials of (G), (BHP) and (SA) respectively.

れた相が必ずしも主成分であるとは考えにくい、(G) 鉱および (SA) 鉱は  $Mn_2O_3$  系の鉱石と判定される。また、一般的に二酸化マンガン系の鉱石は結晶性がきわめて悪いとされているけれども、Fig. 1-B に示すように、(BHP) 鉱では  $MnO_2$  の回折線ピークが明瞭に認められた。

通常、マンガンは鉄と共存しており、 $MnFe_2O_4$ 、 $(Mn, Fe)_3O_4$ 、 $(Mn, Fe)O$  などの複酸化物を形成するが、この酸化物は  $MnO$  より優先して還元され、マンガン鉱石の還元挙動に大きな影響を与えられられる。

そこで、比較的鉄分の含有量の高い (SA) 鉱について、加熱過程の鉱物相に関する X 線回折を行った。Fig. 1-C, D に示すように、出発鉱石では  $Mn_2O_3$  相の回折が認められるが、不活性ガス中で約 1273K まで昇温加熱 (0.05K/s) すると、 $Mn_2O_3$  相の熱分解による  $Mn_3O_4$  が一部認められると同時に、鉄との複酸化物 (Jacobsite)、が生成していることが明らかである。

つぎに、このような (SA) 鉱について、加熱速度をはやくした (0.13K/s) 炭素還元過程について、反応生成物の X 線回折を行った。Fig. 1-E に示すように、一部未反応の  $Mn_3O_4$  が存在するが、複酸化物は還元され、 $MnO-FeO$  型の不定比化合物となるが、この化合物は Hien ら<sup>8)</sup> や磯松ら<sup>9)</sup> の報告と一致している。

### 3.2 加熱過程の熱分析

次に、各鉱石の加熱過程において、不活性ガス雰囲気中 0.083K/s の条件における TG-DTA の測定結果を Fig. 2 に示す。(BHP) 鉱中のマンガンは大部分  $MnO_2$  の形で存在していると推定される。図より、(BHP) 鉱は 400K 付近から含有する不純物、水分等に

よる減量が見うけられ、 $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$  の熱分解反応に対応した 880K 付近の吸熱ピークとそれに伴う重量減少がみうけられる。つづいて、この  $Mn_2O_3$  の熱分解反応が 1100~1300K にわたってゆっくりと進行する。

一方、(SA) 鉱と (G) 鉱は比較的良好似た加熱挙動を示しており、800K 付近の  $MnO_2$  相の熱分解反応は少なくほとんど減量が認められず、より高温の 1200K 付近で  $Mn_2O_3$  相の熱分解反応が確認できる。従って、 $MnO_2$  の含有量の比較的少ない  $Mn_2O_3$  系の鉱石であることが熱分析の結果からも認められた。

なお、図には、比較のために測定した  $MnO_2$  と  $MnCO_3$  の TG-DTA 曲線も併記した。

このように、各鉱石の DTA はいずれも熱分解反応に伴う吸熱ピークを示しており、比較のために測定した  $MnCO_3$  の曲線からわかるように、 $MnCO_3$  はほぼ常温より熱分解反応による重量減少が認められる。したがって、本研究で使用したマンガン鉱石中の炭酸塩の含有量はかなり少ないことが明らかである。

また、試料中に  $MnCO_3$  や  $CaCO_3$  などが存在しても 1073K 近くでいずれも分解するために、約 1300K で得られる試料中のマンガンは  $MnO$  相である。

### 3.3 一酸化炭素ガスによる還元過程の熱分析

つぎに、CO ガスによる還元過程について、熱力学的データ<sup>10)</sup> にもとづいて  $\Delta G^0-T$  の関係から検討した結果を Fig. 3 に示す。図から、 $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$  の生成反応と、 $MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4$  の生成反応のそれぞれの  $\Delta G^0$  の差はきわめてわずかであり、 $Mn_2O_3$  と  $Mn_3O_4$  が同時に生成する可能性がある。また、 $Mn_2O_3$  が生成しても容易に試料粒子の表面から  $Mn_3O_4$  への還元が併発することが予想される<sup>9)</sup>。

したがって、 $MnO_2$  は 1273K で容易に  $Mn_2O_3$  および  $Mn_3O_4$  をへて  $MnO$  まで還元される。

なおこの図からわかるように、 $MnO$  以上の還元過程はより低い酸素ポテンシャルを必要とすることに注目される。たとえば 1273K の場合、 $MnO+CO=Mn+CO_2$  の反応の ( $P_{CO}/P_{CO_2}$ ) の値は約  $10^5$  となり、平衡は著しく左にかたよっている。実際問題として、このような条件は実現がほぼ不可能であり、最終的にはどうしても炭素による還元が必要であると考えられる。

そこで、まず予備還元過程における CO ガスによる還元反応について、CO 濃度を 10%、50% と変化させた条件における各マンガン鉱石の DTGA 曲線を測定した。

CO 濃度、 $P_{CO} = 0.5$  の場合は Fig. 4 に示すように、

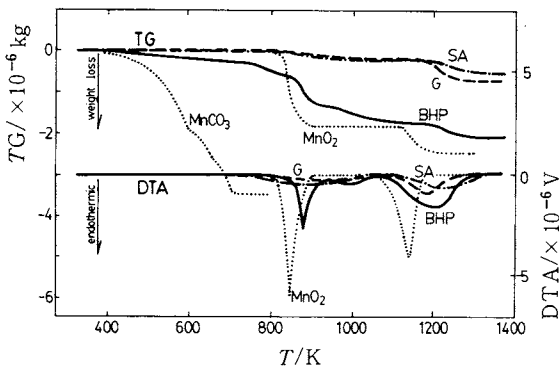


Fig. 2 TG-DTA curves for thermal decomposition of manganese ores.

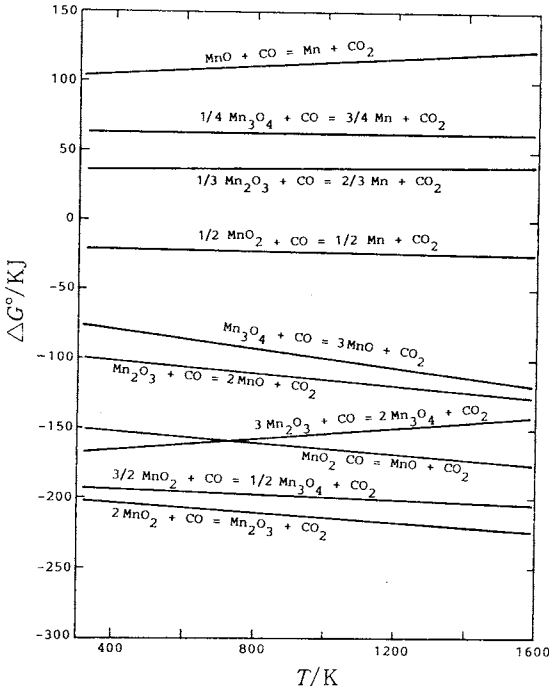


Fig. 3 Free energy change for the reduction of manganese ores.

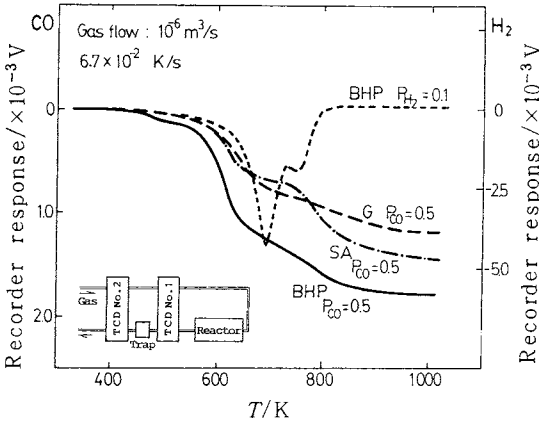


Fig. 4 DTGA curves of manganese ores in  $N_2$ -CO and (BHP) in  $N_2$ - $H_2$ .

$MnO_2$  系の (BHP) 鉱は約443K, (G) 鉱は約493K から還元反応に伴う CO ガスの吸収が認められる。なお、発生した  $CO_2$  はアスカライトで除去している。

(BHP) 鉱では加熱時の TG 曲線と同様、最初ややゆっくりとした  $MnO_2$  の還元反応が進行し、約573K から急激に反応が進行する。つづいて、650~800K の

温度範囲でやや緩慢な還元反応が進行して、 $MnO$  が得られるが、この過程は、 $\Delta G^0-T$  図から予想される結果とよく一致している。

各マンガン鉱石ともほぼ800~900K で還元反応は終了しているが、DTGA 曲線は基線に戻らず、その後も CO ガスの吸収が徐々に続いている。純粋なマンガン酸化物とは違って、今回は各種の不純物を含有する鉱石を対象としているため、比較的低い温度範囲では、炭素析出反応 ( $2CO \rightarrow C + CO_2$ )、が一部進行しているためと考えられる。この反応の触媒作用を持つ鉄分の多い (SA) 鉱の場合には、還元反応の後半における CO の吸収量が著しい。

このような傾向は CO 濃度が10%の場合も認められ、得られた試料の表面は黒色がかっており、遊離炭素の存在が認められた。

また、CO ガスによる還元では、873K 以下の還元で生成する  $MnO$  は結晶の状態が悪く再酸化を受けやすいが、より高温で還元生成する  $MnO$  は結晶が次第に安定化することから、マンガン鉱石の予備還元で安定な  $MnO$  相を得るためには、いずれの場合も1273K 程度の高温で還元する必要があると考えられる。

### 3.4 水素ガスによる還元過程の熱分析

つぎに、 $H_2$  ガスによる還元過程について、反応で消費される水素の減少量に関する DTGA 測定を行った。(BHP) 鉱の  $P_{H_2} = 0.1$  の場合を Fig. 4 に併記した。還元に伴う大きな水素の吸収が500~700K で認められ、鉱石中の  $MnO_2$  相は  $Mn_2O_3$  をへて、 $Mn_3O_4$  になる。その後温度の上昇とともにゆるやかに水素を消費しながら還元反応が進行して、1273K 以下ですべて  $MnO$  まで還元される。このように2段階に大別される還元挙動は、従来純粋な酸化物の  $H_2$  ガス還元過程について TG で測定された報告<sup>11)</sup>、( $MnO_2$ -498K  $\rightarrow$   $Mn_2O_3$ -508K  $\rightarrow$   $Mn_3O_4$ ) および ( $Mn_3O_4$ -873K  $\rightarrow$   $MnO$ )、と若干温度範囲が違っているけれども全体的な傾向としてはほぼ一致している。還元後の試料はきれいな緑色を呈し、空気中に放置しても比較的安定である。

このように、1000K 以下での還元により得られた  $MnO$  は、その加熱温度が高いほど、また加熱時間の長いほどより安定な様相を示す傾向が認められる。従って、予備還元過程で安定な  $MnO$  を得るためにはいずれも1273K 程度の高温まで還元する必要がある、このことは柳橋ら<sup>9)</sup> の報告とも一致している。

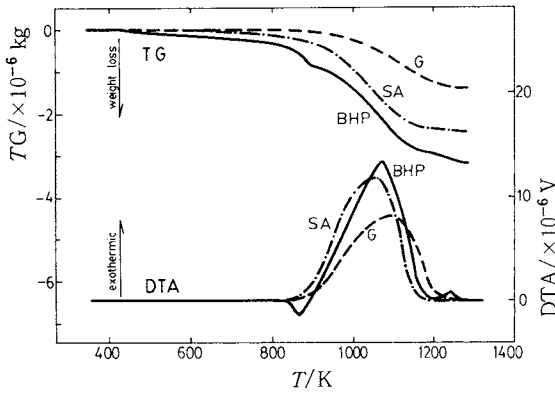


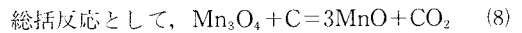
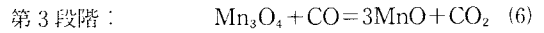
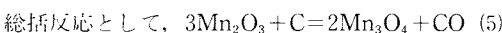
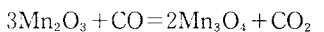
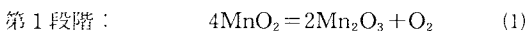
Fig. 5 TG-DTA curves for the reduction process of manganese ores with carbon at a heating rate of 0.083 K/s.

3.5 炭素による還元過程の熱分析

つぎに、各鉱石を炭素で還元した場合を Fig. 5 に示す。各マンガン鉱石の還元過程はその熱分解反応とそれにつづく生成ガスの酸化に伴う大きな発熱反応が重複するため、みかけ上 DTA 曲線は発熱ピークを示している。しかしながら、MnO<sub>2</sub>系の (BHP) 鉱では800 K 付近で MnO<sub>2</sub> の熱分解反応の初期過程が明瞭にあらわれており、DTA 曲線上でわずかに吸熱ピークが認められているが、その後還元反応の進行によって急速に発熱ピークに反転し、1200K 近くで MnO 相まで還元される。

このように、炭素による還元過程で MnO 相が得られる温度は先の CO あるいは H<sub>2</sub> 還元過程よりも少し高めだが、各鉱石ともに CO ガスを介した還元反応に対応したより大きな発熱が認められ、1273K 程度の予備還元により容易に MnO が得られる。

このような炭素による還元過程では、基本的には先に報告<sup>4),6)</sup>したように、純粋な各マンガン酸化物の還元過程と同様の反応経路をへるものと推定される。つまり、反応に伴う CO ガスによる還元反応が併発し、いずれも CO および CO<sub>2</sub> を媒介とした Boudouard 反応によって律速され、気相が重要な役割をはたしており、みかけ上次式で表されると考えられる。



なお、先に報告したように<sup>4)</sup>、MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の炭素による還元は約1163K より進行し、MnO-FeO 型の不定比化合物をへた後、約1313K から MnO の還元反応が CO ガスを発生して進行することが明らかとなった<sup>4),12)</sup>。従って、今回のマンガン鉱石の還元過程の場合も、純粋な MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の還元過程から予想される結果とほぼ一致していることが明らかになった。

4. 結論

従来の TG-DTA 法のほかに還元反応に直接関与する H<sub>2</sub>, CO などの活性ガスを混合する示差ガス熱分析法 (DTGA) を応用することにより、主要なマンガン鉱石を対象とした予備還元過程に関する基礎的なデータを得ることができた。

マンガン鉱石を1273K 程度よりも低い温度で予備還元する場合は、H<sub>2</sub>, CO あるいは炭素を使用することにより容易に MnO 相が得られる。しかしながら、その後の MnO の還元反応は、非常に大きい P<sub>CO</sub>/P<sub>CO<sub>2</sub></sub> の条件を必要とするため、実際上は高炉あるいは電気炉において、炭素還元がおこなわれる。また、鉄分の多い鉱石 (例えば SA 鉱) の場合、加熱中に複酸化物 (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> など) が生成するけれども、炭素により容易に還元される。

このような予備還元過程をへて、1400~1500K における本還元過程では金属マンガンあるいはフェロマンガンを製造することが可能となる。

なお、H<sub>2</sub> による還元の詳細は、今後、CH<sub>4</sub> を使う天然ガスによる還元の基本資料として利用できるものと期待される。

本研究を含めた一連の研究の遂行に当たり、終始有意義な御助言をいただきました神奈川工科大学 谷口雅男教授、東京工業大学 水谷惟恭教授、脇原将孝教授ならびに関係者の皆様に深甚な謝意を表します。

文 献

- 1) 日本フェロアロイ協会資料, “鉄鋼統計要覧” (1986), 日本鉄鋼連盟調査部統計課, 鉄と鋼, “鉄鋼技術の進歩”, 日本鉄鋼協会 71, 364 (1985).
- 2) 国分春生, 稲谷稔宏, 野崎 努, 藤森寛敏, 増川匡伸, 大森康明, 鉄と鋼 75, 602 (1989).
- 3) 柳橋哲夫, 浅田一雄, 新谷光二, 一戸俊一, 花田

- 弘紀, 鉄と鋼 **49**, 1059 (1963).
- 4) 例えば, 寺山清志, 池田正夫, 日本金属学会誌 **45**, 901 (1981), **46**, 1138 (1982), **47**, 729 (1983).
- 5) 例えば, K. Terayama, M. Ikeda and M. Taniguchi, *Trans. JIM*, **24**, 24 (1983), **24**, 514 (1983).
- 6) 例えば, K. Terayama and M. Ikeda, *Trans. JIM*, **24**, 754 (1983), **24**, 514 (1983).
- 7) 水谷惟恭, 北沢章生, 加藤誠軌, 日本化学会誌, 81 (1972).
- 8) H. B. Hien and D. I. Rijnkov, *Izv. VUZ. Cher. Met.* **3**, 107 (1972).
- 9) 磯松嶺造, 北川達人, 同志社大学工学部研究報告, **5**, 13 (1964).
- 10) O. Kubaschewski, E. LL. Evans and C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press, New York, (1954).
- 11) 例えば, A. K. Ashin and S. T. Rostovtzev, *Izv. VUZ. Cher. Met.* **4**, 19 (1964), **7**, 5 (1964).
- 12) A. I. Soldatokin, *Domonoe Proizvodstoo Shornik*, (1957) p. 56.

## 要 旨

従来の TG-DTA 法のほかに、還元反応に直接関与する  $H_2$ ,  $CO$  などの活性ガスを使用する示差ガス熱分析法 (DTGA) を応用することにより、主要なマンガン鉱石を対象とした予備還元過程に関するより詳細な基礎的データを得ることができた。

マンガン鉱石中の  $MnO_2$  および  $Mn_2O_3$  は、適切な温度ならびに酸素分圧下で順次それぞれの低級酸化物をへて  $1273K$  以下で容易に  $MnO$  まで還元される。また、鉄分の多い鉱石 (例えば SA 鉱) の場合、加熱中に複酸化物 ( $MnFe_2O_4$  など) が生成するけれども、炭素により容易に還元される。