

© 1991 ISIJ

論 文

マンガン鉱石の溶融還元のための
CaO-MnO-SiO₂ 系の相関係内田 晋*・月橋 文孝*²・佐野 信雄*²The Phase Relations of the CaO-MnO-SiO₂ System in Connection
with the Smelting Reduction of Manganese Ore

Susumu UCHIDA, Fumitaka TSUKIHASHI and Nobuo SANO

Synopsis:

The phase relations of the CaO-MnO-SiO₂ system at 1400°C have been investigated in connection with the smelting reduction of manganese ore in a basic oxygen furnace by employing a chemical equilibration technique. Namely, a molten Cu-Mn alloy was separately equilibrated with a CaO-MnO solid solution or a CaO-MnO-SiO₂ melt. It has been found that the solid in conjugation with the molten phase is nearly pure MnO regardless of the composition of the latter. The CaO-MnO solid solution negatively deviates from an ideal solution. From these findings, the dissolution behavior of manganese ore into a molten slag has been discussed.

Key words: thermodynamics; steelmaking; smelting reduction; phase relation; manganese ore; CaO-MnO-SiO₂ system; activity.

1. 緒 言

近年、反応機能の最適分割を目的とした転炉精錬機能の分化が試みられている。特に、脱りん処理した溶銑を用いる転炉精錬法は、スラグ量を大幅に節減することができるためレススラグ吹錬と呼ばれ、複合吹錬の普及に伴い急速に発展した。

溶銑へのマンガンの添加剤としては、従来よりフェロマンガンの用いられてきたが、レススラグ吹錬では、より安価なマンガン鉱石を直接投入して酸化マンガン還元することが可能である。しかし、その技術開発の基礎となる、酸化マンガンを含むスラグの熱力学的データ、特にマンガン鉱石のスラグへの溶解挙動を推定するための共存固相酸化物の組成については十分な知見が得られていない。

CaO-MnO-SiO₂ 系については、GLASSER¹⁾ が液相温度及び相関係について研究を行っている。ABRAHAM ら²⁾ は、1500°C と 1650°C で液相領域の組成での MnO の活量を測定した。また、PELTON³⁾ はさまざまな温度について、液相と CaO-MnO 固溶体が共存する範囲での液相線と

共軛線を計算により求めている。

CaO-MnO 系の状態図については、CaO, MnO の融点が高いため正確には決定されていないが、全率固溶体系であることが推定されている⁴⁾。また、TIBERG と MUAN⁵⁾ は CaO-FeO-MnO 系において、1100°C で測定した FeO の活量をもとに、Gibbs-Duhem の関係式を使って CaO と MnO の活量を計算し、それを外挿することにより CaO-MnO 固溶体の両成分の活量を推定した。

GLASSER は、三相三角形の一部としての共軛線を決定しているが、液相、固相の組成は X 線回折によって決定されたものであり、同一の温度で二相領域内の共軛線を正確に測定したデータは見あたらない。また、液相線上あるいは CaO-MnO 固溶体の MnO の活量も測定されていない。

本研究では、これらの相関係をより定量的に明らかにするため、CaO-MnO 固溶体及びそれと平衡する CaO-MnO-SiO₂ 三元系の液相線上の 1400°C における MnO の活量を測定して共軛線を決定し、マンガン鉱石のスラグへの溶解挙動について考察することを目的とし

平成 2 年 8 月 20 日受付 (Received Aug. 20, 1990)

* 東京大学大学院 (現: 三菱マテリアル(株)) (Graduate School, The University of Tokyo, Now Mitsubishi Material Corp.)

*² 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku, Tokyo 113)

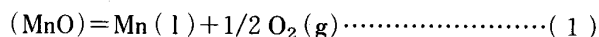
た。

2. 実験方法

2.1 実験原理

固溶体とスラグの平衡組成を調べるために、ペレット状に焼結した CaO-MnO 固溶体をスラグと共存平衡させたところ、固溶体ペレット中にスラグが浸入し、またスラグ中にペレットの小片が懸濁して、実験後に両相を分離することがきわめて困難であった。そこで、両相中の MnO の活量を別々に測定し、活量の等しくなる組成を両相の平衡共存組成とする間接的な方法を採用することにした。

固溶体またはスラグ中の MnO の活量は、それぞれを Cu-Mn 合金と平衡させ、合金中の Mn の量を測定することによって求めることができる。固溶体またはスラグ中の MnO と合金中 Mn との反応は (1) 式で表される。



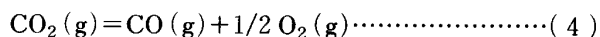
固体 MnO を活量の基準状態としたときの ΔG° は (2) 式で表される。

$$\Delta G^\circ = 401\,000 - 84.27 T [\text{J/mol}]^6 \cdots \cdots (2)$$

(1) 式の平衡定数を $K_{(1)}$ とおくと、MnO の活量は (3) 式で表される。

$$a_{\text{MnO}} = \frac{a_{\text{Mn}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{K_{(1)}} = \frac{\gamma_{\text{Mn}} \cdot X_{\text{Mn}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{K_{(1)}} \cdots \cdots (3)$$

ここで a_{MnO} は固溶体、スラグ中の MnO の活量、 a_{Mn} 、 γ_{Mn} はそれぞれ純液体 Mn 基準の合金中の Mn の活量および活量係数、 P_{O_2} は雰囲気中の酸素分圧、 X_{Mn} は合金中の Mn のモル分率である。 P_{O_2} は CO-CO₂ 混合ガスを用いることにより (4) 式で制御される。



$$\Delta G^\circ = 281\,000 - 86.06 T [\text{J/mol}]^6 \cdots \cdots (5)$$

また、 $K_{(1)}$ の値は (2) 式から計算される。Cu-Mn 合金中 Mn の活量係数 γ_{Mn} については HULTGREN ら⁷⁾ の 1500 K での報告があるが、1400°C での測定値は見あたらないので、あらかじめ純粋な MnO と Cu-Mn 合金を平衡させ、Cu 中 Mn 濃度を測定することによって γ_{Mn} を求めた。Cu 中 Mn は希薄なので Henry 則が成り立つと仮定し、この γ_{Mn} の値と固溶体またはスラグと平衡させた Cu-Mn 合金中 Mn 量を用いて、(3) 式より a_{MnO} を計算することができる。

2.2 実験方法

2.2.1 固溶体中 MnO の活量測定

CaO は試薬特級の炭酸カルシウム、MnO は試薬特級の炭酸マンガンをそれぞれ 1000°C 以上で焼成して作製した。この CaO と MnO を所定組成に混合したのち

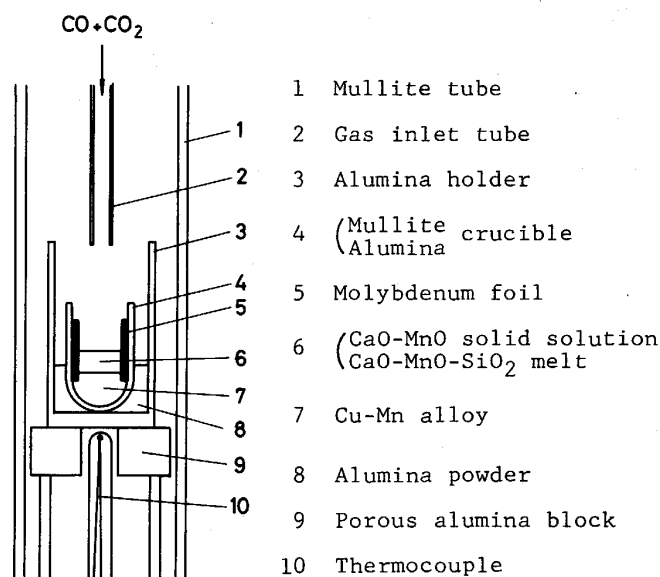


Fig. 1. Schematic illustration of an experimental arrangement.

ペレット状 (直径 12 mm, 高さ 5 mm) に圧縮成形し、約 1450°C, アルゴン雰囲気下で約 24 h 保持して焼結した。焼結体は X 線回折により、一様な固溶体であることを確認した。

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。るつぼには、内側面をモリブデン箔でシールしたムライト質タンマン管 (外径 21 mm, 内径 17 mm, 深さ約 35 mm) を使用した。Cu-Mn 合金は、試薬一級の切削片状銅及び電解マンガ (合計 10 g) を、予想される平衡組成に近い組成としてるつぼに装入し、あらかじめ約 1400°C で溶製した。その後上述のペレット (2 g) をるつぼに入れ、縦型の SiC 電気抵抗炉に設置したムライト反応管 (外径 50 mm, 内径 42 mm, 長さ 700 mm) 内にこのるつぼを装入した。このように側面と底部をそれぞれモリブデン箔と熔融銅合金でシールすることにより、固溶体とタンマン管が直接接触するのを防いだ。

実験温度は 1400°C とし、るつぼの直下に設置した熱電対 (Pt-6%Rh-Pt-30%Rh) により設定温度の $\pm 2^\circ\text{C}$ の範囲に制御した。実験の直前には、実際に試料を保持する位置に上部より熱電対 (Pt-6%Rh-Pt-30%Rh) を挿入して実験温度を確認した。

実験雰囲気は 90%CO-10%CO₂ 混合ガスを用い、炉の上部より毎分 100 ml 流した。実験時間はあらかじめ平衡到達が確認された 24 h とした。

実験後の試料はアルゴンガス気流中で急冷し、固溶体と合金を分離した。固溶体は粉碎した後、CaO, MnO 含有量を ICP 発光分光分析法により定量した。合金は

分析用の小片を切り出し、希硝酸で洗浄した後 Mn を原子吸光法により定量した。

2・2・2 スラグ中 MnO の活量測定

前項と同様の方法で作製した CaO, MnO と試薬特級の SiO₂ (合計 3 g) を所定組成に混合し、るつばに装入した。るつばにはモリブデン箔と Cu-Mn 合金 (22 g) でシールしたアルミナ質タンマン管 (外径 21 mm, 内径 17 mm, 深さ約 45 mm) を用いた。実験時間はあらかじめ平衡到達が確認された 8 h とした。また、実験後に合金と分離したスラグを粉砕した後、SiO₂, CaO, MnO 含有量を定量した。その他の手順及び実験装置については 2・2・1 で述べたとおりである。

3. 実験結果及び考察

3・1 Cu 中 Mn の活量係数

MnO の活量測定にさきだち、純粋な MnO と Cu-Mn 合金を平衡させ、Cu 中 Mn の活量係数を測定した。すなわち $a_{\text{MnO}} = 1$ での Cu 中 X_{Mn} の平均値は 0.00432 であった。この値と (2), (3) および (5) 式を用い、1400°C における Mn の低濃度領域での Cu 中 Mn の活量係数として 0.331 を得た。HULTGREN ら⁷⁾ は 1500 K における Mn 希薄領域での Cu 中 γ_{Mn} として 0.511 と報告している。この値を正則溶液近似により 1400°C に補正すると 0.548 となり、本測定値はそれよりかなり小さい。

HULTGREN らの値は SPENCER ら⁸⁾ の蒸気圧測定をもとにしているが、彼らが測定した組成は最も Mn 濃度の低いところで約 5% であり、Mn が約 0.4% のところで測定した本研究の方が、希薄領域での信頼性は高いと思われる。

3・2 CaO-MnO 固溶体中 MnO の活量測定

1400°C で測定した CaO-MnO 固溶体中の MnO の活量の測定結果を Table 1 及び Fig. 2 に示す。図から明らかなように、MnO の活量は高 MnO 濃度まで低く、 X_{MnO} が 0.9 を超えるあたりから急激に増大し、1 に近づく。二元系における Gibbs-Duhem の関係式を用いて、 a_{MnO} の測定値から求めた a_{CaO} を Fig. 2 にあわせて示す。 a_{CaO} は CaO 濃度の高いところでは理想的挙動をしているが、この範囲では a_{MnO} の精度が a_{CaO} に非常に影響する。 a_{CaO} は X_{CaO} が 0.4 より小さくなると急激に減少し、 $X_{\text{CaO}} = 0.1$ ではほぼ 0 となる。CaO 側の γ_{MnO} の値は 0.15, MnO 側の γ_{CaO} の値は 4×10^{-9} と非常に小さく、この固溶体は理想溶液から負に偏倚している。比較のため Fig. 2 に TIBERG ら⁵⁾ による計算結果を併せて示す。両成分の活量は正に偏倚してお

Table 1. Activities of MnO in CaO-MnO solid solutions at 1400°C.

No.	mass% CaO	mass% MnO	X_{CaO}	X_{MnO}	X_{Mn}	a_{MnO}
1	99.7	0.3	0.998	0.0022	0.000015	0.0035
2	89.1	10.9	0.912	0.0882	0.000099	0.0228
3	80.0	20.0	0.835	0.165	0.000207	0.0479
4	78.4	21.6	0.821	0.179	0.000129	0.0299
5	69.5	30.5	0.743	0.257	0.000084	0.0195
6	68.7	31.3	0.735	0.265	0.000299	0.0692
7	59.6	40.4	0.651	0.349	0.000233	0.0540
8	50.1	49.9	0.559	0.441	0.000243	0.0562
9	40.4	59.6	0.461	0.539	0.000302	0.0698
10	30.4	69.6	0.356	0.644	0.000383	0.0887
11	19.6	80.4	0.235	0.765	0.000682	0.158
12	8.9	90.1	0.110	0.890	0.00143	0.330
13	7.3	92.7	0.091	0.909	0.00172	0.399
14	4.9	95.1	0.061	0.939	0.00356	0.825
15	4.7	95.3	0.059	0.941	0.00405	0.937
16	2.5	97.5	0.031	0.969	0.00401	0.927
17	2.5	97.5	0.031	0.969	0.00309	0.716

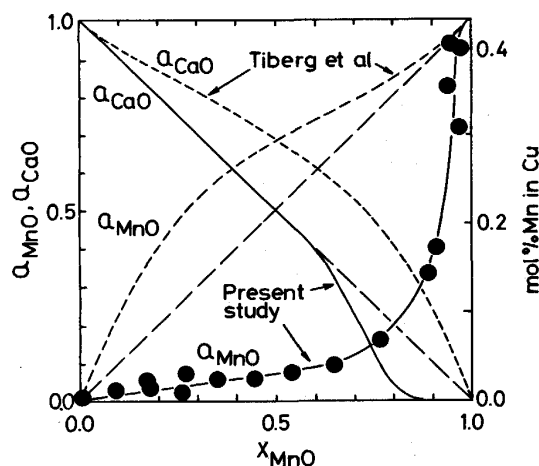


Fig. 2. Activities of MnO and CaO in CaO-MnO solid solution at 1400°C.

り、本研究のものと相反しているが、彼らが三元系で Gibbs-Duhem の関係式を用いて計算した方法は、特に FeO の少ない CaO-MnO 二元系近くの組成で不確かである。また、彼らの結果は 1100°C で求めたものであり、1400°C で行った本実験の結果とは単純に比較はできない。いずれにしても、相違についての十分な説明はできない。

3・3 Cu 中 Mn の活量の酸素分圧依存性

固溶体中の酸化マンガンがすべて 2 価の MnO で、(1) 式が成立していることを確認するため、雰囲気中の CO と CO₂ の比を 100 : 1 から 1 : 1 まで変えて、MnO ペレットと Cu-Mn 合金を平衡させ、Cu 中の Mn の活量の酸素分圧依存性を調べた。その結果を Fig. 3 に示す。(3) 式の a_{MnO} と $K_{(1)}$ は一定であるので、(1) 式が成立していれば a_{Mn} は $P_{\text{O}_2}^{1/2}$ に比例し、 $\log a_{\text{Mn}}$ と $\log P_{\text{O}_2}$ の関係は傾きが $-1/2$ の直線になる。Fig. 3 に示す最小自乗法による回帰直線の傾きは -0.559 であ

Table 2. Activities of MnO in CaO-MnO-SiO₂ melts on the liquidus at 1 400°C.

No.	mass% CaO	mass% MnO	mass% SiO ₂	X _{CaO}	X _{MnO}	X _{SiO₂}	X _{Mn}	a _{MnO}
21	0	75.8	24.2	0	0.726	0.274	0.00427	0.99
22	0	74.8	25.2	0	0.715	0.285	0.00434	1.01
23	4.9	68.8	26.3	0.059	0.648	0.293	0.00426	0.99
24	9.8	64.3	25.9	0.116	0.599	0.285	0.00451	1.04
25	16.9	56.8	26.2	0.196	0.520	0.283	0.00430	1.00
26	14.5	56.3	29.2	0.168	0.516	0.316	0.00433	1.00
27	19.3	52.1	28.6	0.221	0.472	0.306	0.00440	1.02
28	24.8	45.1	30.1	0.280	0.403	0.317	0.00417	0.98
29	30.4	40.6	28.9	0.340	0.359	0.301	0.00416	0.96

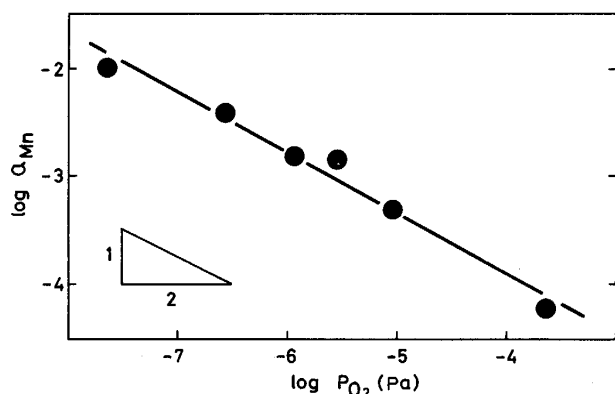
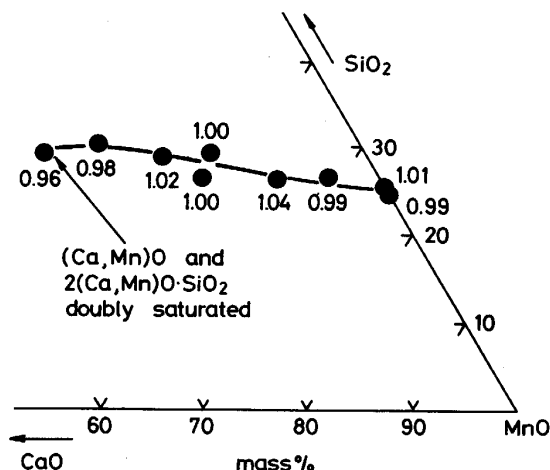


Fig. 3. Dependence of Mn content of a molten Cu-Mn alloy equilibrated with MnO on the partial pressure of oxygen at 1400°C.

Fig. 4. Activities of MnO in CaO-MnO-SiO₂ melts on the liquidus at 1400°C.

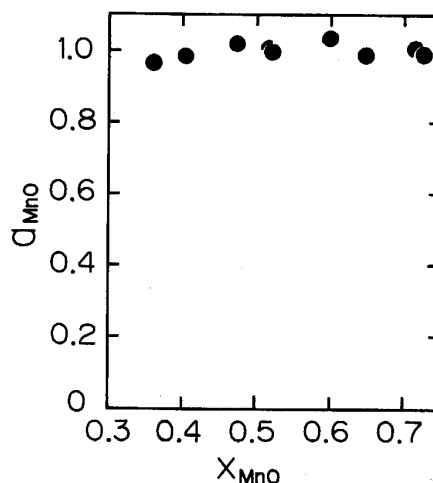
り、理論値には近い値が得られた。このことから、固溶体中の酸化マンガンを2価の MnO であることが確認された。

3.4 液相線上のスラグ中 MnO の活量測定

CaO-MnO 固溶体と平衡する液相線⁹⁾上のスラグ中の MnO の活量の測定結果を Table 2 および Fig. 4 に示す。すべての範囲にわたって MnO の活量は1に近い値となった。また、スラグ中の MnO 濃度と a_{MnO} の関係を Fig. 5 に示す。これらより、液相線上の組成における MnO の活量は、すべての組成範囲にわたってほぼ1であることがわかった。スラグ中および固溶体中の a_{MnO} が同じ値を持つ組成を状態図上で結ぶと共軛線となるが、液相線上の a_{MnO} はほぼ1であり、固溶体中 a_{MnO} が負に偏倚していることと考え合わせると、共軛線は液相線上から MnO の点に向かって集中し、液相線上のスラグはすべてほぼ純粋な MnO と平衡することになる。GLAISSEY による共軛線も、液相線から MnO に近い組成の MnO-CaO 固溶体に向かって集まっており、本研究結果とはほぼ一致しているが、その測定温度、組成が明示されていない。

3.5 二相領域内での MnO の活量測定

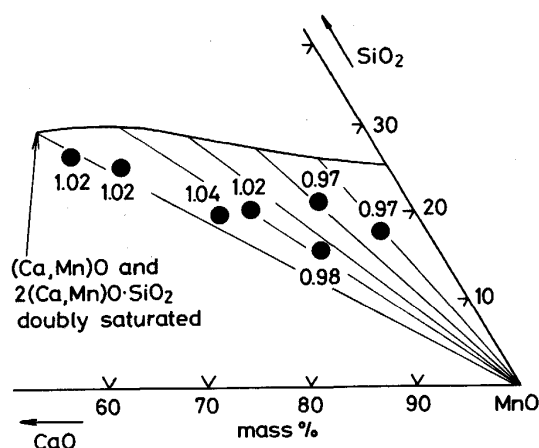
ここで、3.4 で測定した組成で固溶体が飽和していることを確認するため、固相と液相が共存する組成領域内

Fig. 5. Dependence of the activity of MnO on MnO content of CaO-MnO-SiO₂ melts on the liquidus at 1400°C.

で平衡実験を行った。その結果を Table 3 および Fig. 6 に示す。Fig. 6 の細い直線は推定される共軛線である。二相領域内での MnO の活量と Fig. 4 に示される液相線上の MnO の活量との間には有意な差は認められず、3.4 で測定した組成では固溶体が飽和していることが確認される。

Table 3. Activities of MnO in CaO-MnO-SiO₂ melts in the two phase region of liquid phase and solid solution at 1400°C.

No.	mass% CaO	mass% MnO	mass% SiO ₂	X _{CaO}	X _{MnO}	X _{SiO₂}	X _{Mn}	a _{MnO}
31	4.3	78.3	17.4	0.053	0.750	0.197	0.00419	0.97
32	8.4	70.7	20.9	0.100	0.667	0.233	0.00421	0.97
33	11.1	73.6	15.3	0.133	0.696	0.170	0.00425	0.98
34	15.2	64.5	20.3	0.178	0.599	0.223	0.00439	1.02
35	18.4	62.0	19.6	0.215	0.572	0.213	0.00451	1.04
36	25.1	49.8	25.0	0.286	0.448	0.266	0.00441	1.02
37	29.2	44.6	26.3	0.328	0.396	0.276	0.00441	1.02

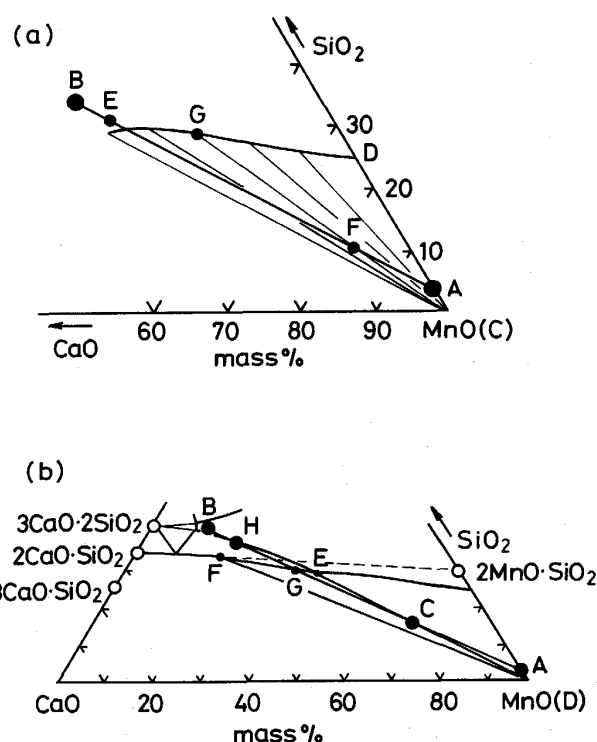
Fig. 6. Activities of MnO in CaO-MnO-SiO₂ melts in the two phase region of liquid phase and solid solution at 1400°C.

3.6 スラグ中へのマンガン鉱石の溶解挙動

決定した共軛線から、レススラグ吹錬においてマンガン鉱石のスラグ中への溶解挙動について以下の考察を行った。

Fig. 7 (a) において、点 A の組成を持つ鉱石を点 B の組成のスラグを含む炉内に投入すると、鉱石は点 C の組成 (ほぼ純粋な MnO) の固溶体と点 D の組成の液相とに分かれる。両相の比は (固相 : 液相) = (DA : AC) で表される。鉱石の溶解反応が進むにつれ、鉱石の溶解により生じた鉱石近傍の液相組成は、D から G に向かって液相線上を動くことになる。この間、図の共軛線の位置から明らかなように、固相の組成はほとんど変わらない。最終的には、初めのスラグの量が鉱石に比べて多ければ、平均組成は液相領域内になり (例えば点 E)、鉱石はすべて溶解するが、鉱石の量がスラグに対して相対的に多いと溶け残りが出る。平均組成が点 F で表される場合、溶け残った MnO (点 C) と点 G で表されるスラグが平衡することになる。

実際に用いられるスラグの組成は、FeO を考慮にない場合 CaO-SiO₂ 二元系に近く、しかも CaO 濃度が高い。したがってスラグの組成によっては、次のような場合も考えられる。Fig. 7 (b) において、点 A の組

Fig. 7. Dissolution behavior of manganese ore into CaO-MnO-SiO₂ melts at 1400°C.

成の鉱石を点 B の組成のスラグと反応させると、初めは前例と同様に鉱石近傍の液相中の CaO 濃度が増加し、点 E を過ぎると、すなわち鉱石近傍の固液相の平均組成が点 C に達すると、点 F の Ca₂SiO₄-Mn₂SiO₄ 固溶体 (以下 Silicate) が析出して鉱石の表面を覆い、固体 CaO がスラグに溶解する際の 2CaO·SiO₂ と同様に、鉱石の溶解を阻害することも考えられる。順調に溶解が進めば、三相の組成は変わらずにその量比が変化する。平均組成が点 C から点 G に動くにつれて、固体 MnO は減少する一方、Silicate は増加して、点 G では固相はすべて Silicate となる。次いで液相と Silicate がその組成と比を変え、点 H で溶解が完了する。したがって、溶け残りが出る場合、その相は MnO, MnO + Silicate, Silicate の三とおりが考えられる。

実際の操業においては他に FeO, CaF₂ 含有量な

どさまざまな要因が影響する。吹錬の初期に特に低塩基度で高 FeO のスラグを用いて操業している例があるが¹⁰⁾、これは、液相領域が広いことを利用してスラグと鉱石の平均組成を制御し、鉱石の溶融を促進するものである。スラグ中の CaF₂ の添加は、液相領域をさらに拡大することになるが¹¹⁾、CaF₂ には MnO の溶解度を下げる作用があるため、 γ_{MnO} を上げ、MnO の還元を促進する効果もある。

転炉スラグへのマンガン鉱石の 1400°C における溶解実験によれば、鉱石投入量とスラグ量の比が大きくなると、MnO-FeO 固相の溶け残りがみられ、レススラグ吹錬初期から中期の比較的低温での溶解を促進する必要性が指摘されている¹²⁾。このように、鉱石の添加量によっては溶け残りののであることは、Fig. 7(a)(b) に示した例により説明することができる。転炉スラグ中には FeO が含まれていて、本研究で扱った 3 元系よりも液相が拡大しているため、鉱石が溶解しやすくなっているにもかかわらず溶け残りがでることを説明するためには、FeO を含めた 4 元系での本研究のような考察が必要である。

Fig. 7 から明らかなように、スラグ中の MnO 濃度がかなり高いので、スラグ中への溶解度の小さいクロム鉱石の場合でも物質移動律速となり得ることを考慮すると、マンガン鉱石の溶融還元では、スラグの物質移動または伝熱によって律速されると考えられる。

4. 結 言

CaO-MnO-SiO₂ 三元系において、CaO-MnO 二元系固溶体及びそれと平衡する液相線上の 1400°C における MnO の活量を測定し、以下の知見を得た。

(1) CaO-MnO 二元系固溶体における両成分の活量は負に偏倚しており、特に MnO の活量は理想的挙動から大きくずれている。

(2) CaO-MnO 固溶体と平衡する液相線上での MnO の活量は、組成によらずほぼ 1 に近い。すなわち、液相線上の組成のスラグはほぼ純粋な MnO と平衡する。

(3) 1400°C における Mn の低濃度領域での Cu 中 Mn の活量係数として 0.331 を得た。

(4) 以上の結果をもとに、レススラグ吹錬におけるマンガン鉱石のスラグ中への溶解挙動について考察した。

文 献

- 1) F. P. GLASSER: J. Am. Ceram. Soc., **45** (1962), p. 242
- 2) K. P. ABRAHAM, M. W. DAVIES and F. D. RICHARDSON: J. Iron Steel Inst., **196** (1960), p. 82
- 3) A. D. PELTON: 私信 (1989)
- 4) A. MUAN and E. F. OSBORN: Phase equilibria among oxides in steelmaking (1965), p. 86 [Addison-Wesley Publishing Company]
- 5) N. TIBERG and A. MUAN: Metall. Trans., **1** (1970), p. 435
- 6) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), p. 5 [Academic Press]
- 7) R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER and K. K. KELLEY: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys (1973), p. 756 [Am. Soc. Met.]
- 8) P. J. SPENCER and J. N. PRATT: Trans. Faraday Soc., **64** (1968), p. 1470
- 9) A. MUAN and E. F. OSBORN: Phase equilibria among oxides in steelmaking (1965), p. 126 [Addison-Wesley Publishing Company]
- 10) 吉田克磨, 山崎 勲, 田中雅章, 青木伸秀, 渡辺吉夫: 鉄と鋼, **73** (1987), S1013
- 11) P. N. SMITH and M. W. DAVIES: Trans. Inst. Mining Met., Sec. C, **80** (1971), p. 87
- 12) 金子敏行, 松崎孝文: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 1200