

マンガン焼結鉱を利用した 転炉レススラグ吹鍊によるマンガン歩留りの向上

金子 敏行*・松崎 孝文*²・釣宮 貞二*²・井出 和夫*²・熊倉 政宣*²・笠間 昭夫*

Improvement of Mn Yield in Less Slag Blowing at BOF by Use of Sintered Manganese Ore
Toshiyuki KANEKO, Takafumi MATSUZAKI, Teiji KUGIMIYA, Kazuo IDE, Masanori KUMAKURA and Akio KASAMA

Synopsis : In order to improve manganese recovery by smelting reduction of manganese ore during less slag blowing at BOF, the effects of sintered manganese ore on reduction behavior have been studied both in 100kg laboratory scale and in 340t industrial scale tests. Results obtained in this work are summarized as follows. 1) The oxidation of [Mn] during addition of manganese ore is suppressed by using sintered manganese ore, because the active oxygen in manganese ore can be decreased to one third by sintering. 2) Addition of CaO to sinter is very effective for increasing the reduction rate of (MnO). Especially, it is most effective when CaO/SiO₂ of sinter is more than 3. 3) Using the sinter with CaO/SiO₂ of 3.05, manganese recovery in industrial converter can be increased to 70-80%, when the amount of sinter is 12-13kg/t and also end-point [C] is 0.10-0.18%. (65% for raw manganese ore) 4) These effects of high basicity sinter are due to both early slagging and decreasing (%MnO)/[%Mn].

Key words : steelmaking ; smelting reduction ; manganese ore ; converter ; less slag blowing ; slag.

1. 緒言

従来、鋼中マンガン濃度の調整は、転炉吹鍊後にフェロマンガンを添加することによりなされていたが、溶銑予備処理技術の発展と共に、転炉における脱焼溶銑を使用したレススラグ吹鍊で安価なマンガン鉱石を添加して溶融還元する方法が一般的となつた^{1~7)}。レススラグ吹鍊でのマンガン歩留りを高めるためには、スラグ中の(MnO)濃度を確保するためのスラグボリューム低減と、マンガン分配比を下げるためのスラグ塩基度の確保および(%T. Fe)の低減が重要であり、これまでに多くの研究結果が報告されている^{1~8)}。しかしながら、マンガン鉱石自身が高融点組成であること⁹⁾、またマンガン鉱石を転炉スラグに大量投入するとスラグの融点が大幅に上昇する¹⁰⁾ことから、マンガン鉱石のスラグへの溶解促進、あるいは鉱石投入後に生成する高融点スラグの低融点化の問題が還元反応を促進するうえで極めて重要である。その一つの手段として、CaF₂の利用に関する多くの検討がなされている⁷⁾¹¹⁾¹²⁾。著者らは前報⁹⁾で、転炉スラグへのマンガン鉱石溶解挙動およびスラグの融点に及ぼすマンガン鉱石添加の影響について検討し、転炉吹鍊の初期から中期にかけての低温領域で鉱石の溶解は困難であり、早期滓化の手段が必要であることを報告した。また、低温条件下ではマンガン鉱石中の活性酸素(MnOより過剰に含有す

る酸素)が鋼中マンガンを酸化除去してしまう問題点についても指摘した。本報告では、これを受けて早期滓化と鉱石中活性酸素除去を同時に達成する手段としてCaOを添加したマンガン焼結鉱を考案し、基礎実験によりその還元特性を検討した結果と、これを実機の340t転炉におけるレススラグ吹鍊に適用した結果について報告する。

2. 実験方法

2・1 基礎実験

2・1・1 マンガン鉱石還元基礎実験

マンガン焼結鉱（以下焼結鉱と略す）とマンガン鉱石の生鉱石（以下生鉱石と略す）の還元特性を比較評価するため、Fig. 1に示す100kg大気溶解炉を使用して還元実験を行った。実際の転炉吹鍊では、温度および[C]が吹鍊の進行に伴い大幅に変化するが、本実験ではその代表条件として吹鍊中期に相当する温度(1450°C)と[C]濃度(2.2~2.8%)を選び、還元挙動の比較を行った。

実験条件をまとめてTable 1に示す。

生鉱石あるいは焼結鉱4kg(実機最大投入量40kg/tに相当)を10等分して、Arバブリングをしながら1min間隔で10min、上記条件の溶鋼上に連続投入した後、所定の間隔でメタルサンプルを採取してマンガンの還元挙動を調べた。使用

平成4年8月28日受付 平成5年3月5日受理 (Received on Aug. 28, 1992; Accepted on Mar. 5, 1993)

* 新日本製鉄(株)大分技術研究部 (Oita R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Oaza-Nishinosu Oita 870)

* 2 新日本製鉄(株)大分製鉄所 (Oita Works, Nippon Steel Corp.)

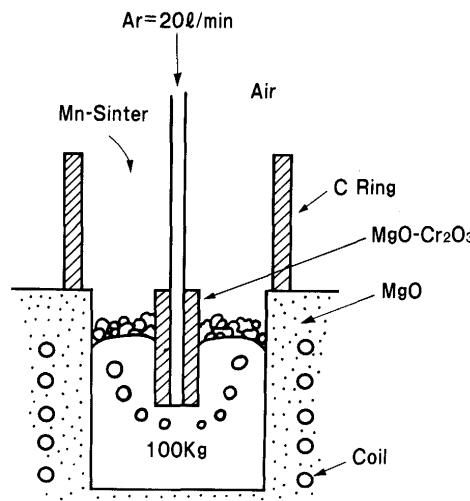


Fig. 1. Experimental apparatus for the test of sintered manganese ore reduction.

Table 1. Experimental conditions.

| | |
|---------------------------|-------------------------------|
| Hot metal weight | 100kg |
| Chemical composition | [C]=2.2~2.8%, [Mn]=0.35~0.42% |
| Temperature | 1450°C |
| Size of manganese ore | 30~50mm, ≤20mm(Partially) |
| Addition of manganese ore | 4kg (40kg/t-steel) |
| Flow rate of Ar | 20 l/min |

Table 2. Compositions of raw and sintered manganese ore. (mass%)

| | T.Mn | T.Fe | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | Active oxygen | CaO/SiO ₂ |
|-----------------|------|------|------------------|--------------------------------|------|-----|---------------|----------------------|
| Raw Mn-ore | 49.2 | 3.7 | 5.7 | 3.7 | 0.2 | 0.1 | 13.5 | 0.04 |
| Sintered Mn-ore | 54.5 | 2.7 | 3.0 | 3.2 | 11.5 | 0.6 | 5.5 | 3.83 |
| Sintered Mn-ore | 56.0 | 2.8 | 3.1 | 3.3 | 7.7 | 0.5 | 5.6 | 2.48 |
| Sintered Mn-ore | 56.7 | 3.3 | 3.8 | 3.8 | 0.3 | 0.5 | 3.9 | 0.08 |

した生鉱石と焼結鉱の化学成分を Table 2 に示す。本基礎実験に使用した焼結鉱は、60kg 鍋型焼結シミュレータにより作成した。なお、焼結原料としては 5 mm アンダーの生鉱石および粉コークスと、3 mm アンダーの石灰石を使用し、コークス配合率は 6 % とした。表中の活性酸素濃度は、マンガン鉱石中活性酸素定量方法 JIS-M8233・硫酸鉄II分解過マンガン酸カリウム滴定法により分析した。なお、鉱石投入量が多い水準で実験した理由は、各実験水準による相対比較を強調し、評価しやすくするためである。

2・1・2 融点測定

焼結鉱の融点におよぼす CaO 添加の影響を見るため、生鉱石と CaO の微粉混合試料の融点を測定した。測定装置および方法は横型管状炉内にて円柱状に成型したサンプルを 1°C/min の昇温速度で加熱し、その形状変化から融点を推定する方法で、前報⁹⁾と同様である。

2・2 実機における高塩基度焼結鉱適用試験

高塩基度焼結鉱の実機操業における還元特性の評価を、340t 上底吹き転炉を使用して行った。比較のため、従来用いていた生鉱石のデータも同時に採取した。焼結鉱と生鉱

Table 3. Experimental conditions for practical tests.

| | |
|---------------------------|---------------------------------|
| Amount of steel | 340t |
| Rate of top blowing | Max 70000 Nm ³ /Hr |
| Rate of bottom blowing | 0.2Nm ³ /min·t-steel |
| Addition of manganese ore | 12~29kg/t-steel |

Table 4. Composition of sintered manganese ore. (mass%)

| T.Mn | T.Fe | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | Active oxygen | CaO/SiO ₂ |
|------|------|------------------|--------------------------------|------|-----|---------------|----------------------|
| 43.2 | 7.6 | 5.7 | 4.9 | 17.4 | 1.8 | 3.4 | 3.05 |

石のいずれも、同一の吹鍊条件（送酸パターン、副原料投入パターン等）で試験を行い、両者の還元挙動の比較を行った。鉱石投入時期は、いずれも初期一括投入とした。また、生石灰原単位は、焼結鉱中の CaO の量に揃えた。すなわち、焼結鉱使用時は生石灰の投入は行わず、生鉱石使用時の焼結鉱中 CaO 量に相当する生石灰を吹鍊初期に投入した。試験条件を Table 3 にまとめて示す。本試験に使用した高塩基度焼結鉱は、実機焼結機で焼成したものであり、原料サイズは基礎実験と同じ条件とし、コークス配合率は水分含有量が多かったために 9 % とした。焼成後の組成は Table 4 に示すとおりであり、CaO/SiO₂ は 3.05 である。

3. 実験結果

3・1 焼結鉱の還元基礎実験結果

3・1・1 生鉱石の還元特性と問題点

吹鍊中期に相当する [C] 濃度および温度条件の溶鋼に生鉱石を添加した時の鋼中 [Mn] の時間推移を Fig. 2 に示す。生鉱石投入中は、[Mn] はむしろ大きく酸化されている。これは生鉱石が MnO₂ の形で過酸化状態にあるため、生鉱石中の活性酸素が加熱とともに分解放出され、溶鋼を酸化したためである¹³⁾。生鉱石の投入が完了した 10min 以降では (MnO) が還元されて [Mn] が上昇するが、その速度は極めて遅い。また、そのときのスラグは半溶融状態で滓化が極めて悪かった。このように、生鉱石を使用すると、鉱石による [Mn] の酸化ロスと滓化不良による還元速度不足の 2 点の問題点が生じる。

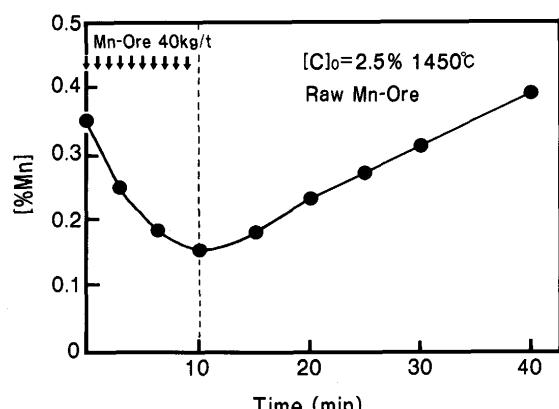


Fig. 2. Reduction behavior of raw manganese ore.

3・1・2 焼結化による鉱石中活性酸素除去の影響

生鉱石中の活性酸素を除去する手段として生鉱石を焼結することを試みた。焼結は1300~1400°Cの高温加熱を行うので MnO_2 が分解し酸素の一部が除去される¹³⁾。

実機の焼結機を使用して焼成した際の、活性酸素の低減状況を Fig. 3 に示しているが、焼結化により活性酸素が約 1/3 に低減している。また、図中に示しているが焼結前のマンガン酸化物の形態は MnO_2 であったものが、焼結することにより Mn_3O_4 および MnO に変化することが、X線回折より判明した。

3・1・3 マンガン鉱石の融点に及ぼす CaO 添加の影響

つぎに、滓化促進とマンガン分配を同時に改善する手段として、CaO 添加の効果について検討した。Fig. 4 に、生鉱石粉と CaO 粉の混合試料を加熱して融点を求めた結果を示している。状態図からの予想どおり、生鉱石に CaO を添加すると融点が低下することが確認された。

そこで、CaO を添加した焼結鉱に焦点を絞り、その還元特性について詳細に検討した。

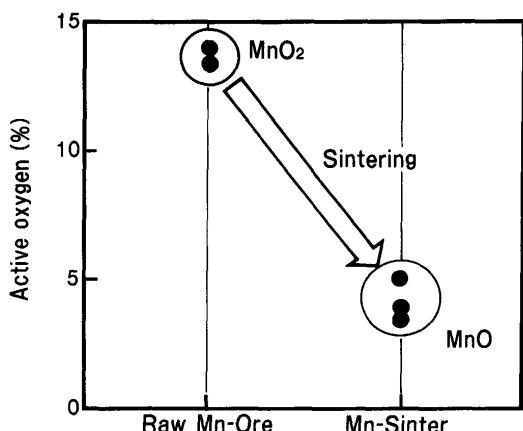


Fig. 3. Comparison of content of active oxygen between raw manganese ore and sintered manganese ore.

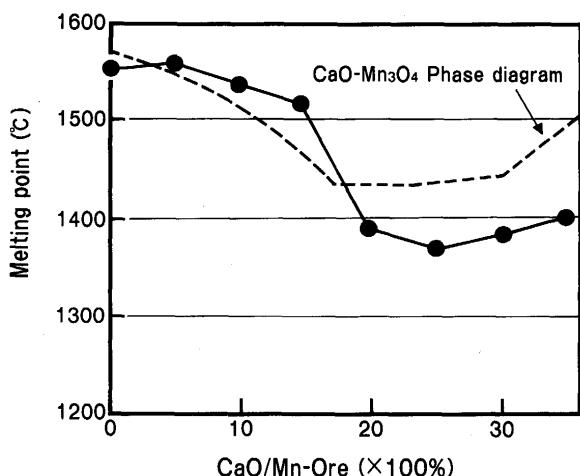


Fig. 4. Effect of CaO addition on the melting point of manganese ore.

3・1・4 CaO 添加焼結鉱の還元特性

生鉱石に $CaCO_3$ を種々の配合比で混合して焼結した焼結鉱と生鉱石の還元特性の比較を Fig. 5 に示す。生鉱石は、上述したように鉱石投入中に [Mn] 酸化が起こり、その後の還元速度は遅い。これに対して、CaO を添加した焼結鉱では、鉱石投入中の [Mn] 酸化量が減少し、かつ投入後の還元速度が著しく増大している。とくに CaO 配合が多く高 CaO/SiO_2 組成のものが効果が大きい。スラグの滓化状況は高 CaO/SiO_2 組成の焼結鉱が最も良好であり、Fig. 4 の融点測定結果と傾向が一致した。比較のために CaO を配合せずに焼結したものとの還元状況も併記しているが、投入中の [Mn] 酸化は抑制されるものの、投入後の還元速度の向上はほとんど認められなかった。

また、CaO の効果が焼結を前提に生ずるものかどうかを確認するため、最も還元が進んだ CaO/SiO_2 が 3.8 の高塩基度焼結鉱中の CaO と T.Mn の量に揃えて生鉱石 (30~50 mm) と生石灰 (20 mm アンダー) を混合したもの投入する実験も行ったが、図に示すとおり生鉱石のみの場合とほとんど同じ挙動を示した。実験後のスラグには後述するが未滓化 CaO が認められた。

3・1・5 マンガン焼結鉱の適正組成の検討

Fig. 6 に CaO 添加焼結鉱の還元率における焼結鉱の CaO/SiO_2 の影響を示している。実験条件は上記した実験と全く同様であり、還元率は処理終了時の 30min 時点での [Mn] から算出した。図から分かるように、CaO の配合が多いほど還元率が高くなっている。また、図中に CaO/SiO_2 が 2.4 付近で還元率が低いデータがあるが、これは添字で示しているように Al_2O_3 濃度が極めて低いものである。この焼結鉱の実験中の状況を見ると、ほとんど固相状態に近い極めて硬いスラグであった。すなわち、 CaO/SiO_2 が高い焼結鉱の場合、 Al_2O_3 は滓化促進剤としてある程度の濃度が必要である。

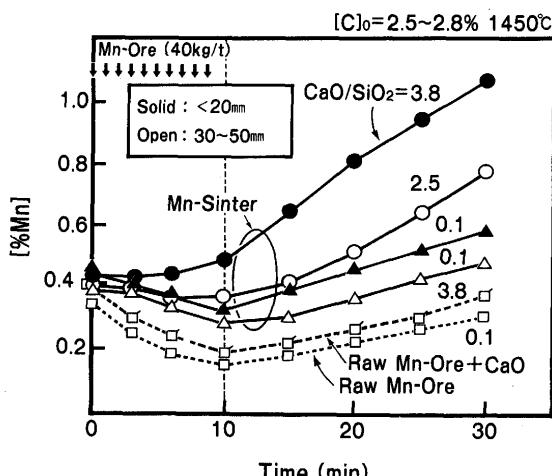


Fig. 5. Comparison of reduction behavior between raw manganese ore and sintered manganese ore.

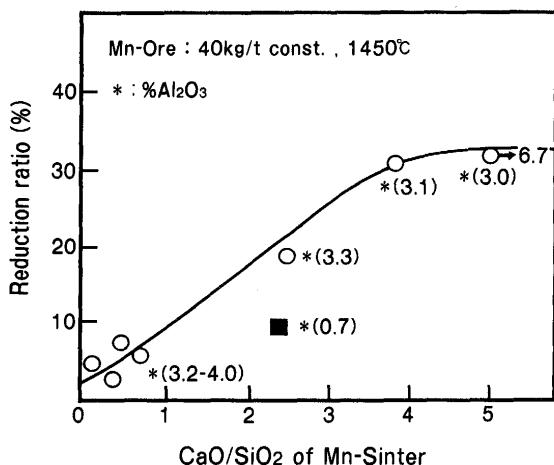


Fig. 6. Effect of basicity of sintered manganese ore on reduction ratio.

ある。本実験では Al_2O_3 は上記低 Al_2O_3 のもの以外はすべて 3~4% であるため、 Al_2O_3 の最適濃度は分からぬが、スラグフォーミング助長の問題および MnO の活量低下によるマンガン分配の悪化の 2 つの問題点より、その濃度の上限が決まるであろう。

3・2 実機転炉における高塩基度焼結鉱の還元特性

実機 340t 転炉におけるレススラグ吹鍊で生鉱石と高塩基度焼結鉱を添加した場合のマンガン歩留りの比較を Fig. 7 に示す。いずれのマンガンインプット量（溶銑中マンガン量とマンガン鉱石中マンガン量との総量）においても、焼結鉱を使用した方が生鉱石よりマンガン歩留りが約 10% 向上しており、著しい改善効果が見られた。マンガン歩留りを確保するには (MnO) 濃度の高いスラグを作る必要があり、そのためには炉内スラグの量を極力少なくすることが望ましい。Fig. 8 はマンガンインプット量が 7.5~8.5kg/t でのスラグ量とマンガン歩留りの関係を示している。生鉱石、焼結鉱のいずれもスラグ量が少ない方がマンガン歩留りが高くなっているが、同一スラグ量で比較すると焼結鉱の方がマンガン歩留りが高い。マンガンインプット量が 10.5~11.5kg/t のデータにおいても同様の結果が得られた。

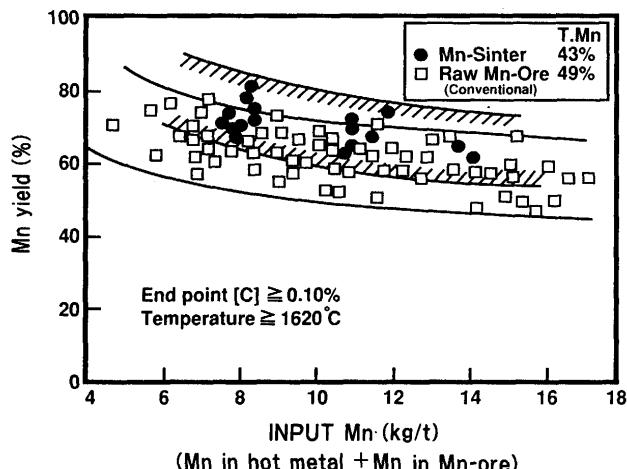


Fig. 7. Relation between Mn yield and input manganese.

これは、焼結鉱が生鉱石より還元反応が進んでいることを示している。つぎに、マンガン歩留りに大きな影響をおよぼす要因として、吹鍊末期における炉内酸化度がある。すなわち、吹鍊末期ではスラグおよび溶銑の酸素ボテンシャルが上昇し、その程度によっては鋼中 $[\text{Mn}]$ が酸化されてしまう。そこで、マンガンインプット量が比較的高いものを対象に、溶銑側の酸化度の指標として吹止 $[\text{C}]$ をとり、マンガン歩留りとの関係を生鉱石と焼結鉱を比較して整理したのが Fig. 9 である。生鉱石と焼結鉱のいずれも、 $[\text{C}]$ が高く酸化の程度が小さい方がマンガン歩留りが大きくなっている。しかし、同一 $[\text{C}]$ で見ると、焼結鉱の方が歩留りが高い。また、スラグ側の酸化度の指標として吹止の (%T.Fe) をとり、同様の整理をすると Fig. 10 に示すように、(%T.Fe) が低くて酸化の程度が小さいほどマンガン歩留りが大きくなる傾向は同じであるが、同一 (%T.Fe) でみるとやはり焼結鉱の方が高い歩留りが得られている。Fig. 11 は吹止におけるマンガン分配比 ($(\% \text{MnO}) / (\% \text{Mn})$) と (%T.Fe) の関係を焼結鉱と生鉱石で比較したものである。焼結鉱のマンガン分配比は生鉱石より低く、還元が有利に進んだことを示している。これは、Fig. 10 の関係から当然の結果である。なお、生鉱石のデータのばらつきが大きいのは、

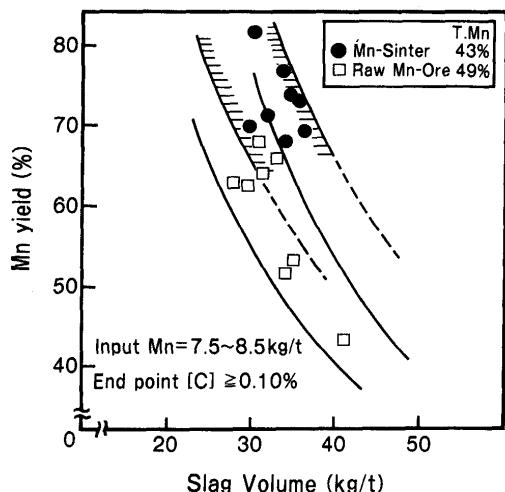


Fig. 8. Relation between Mn yield and slag volume.

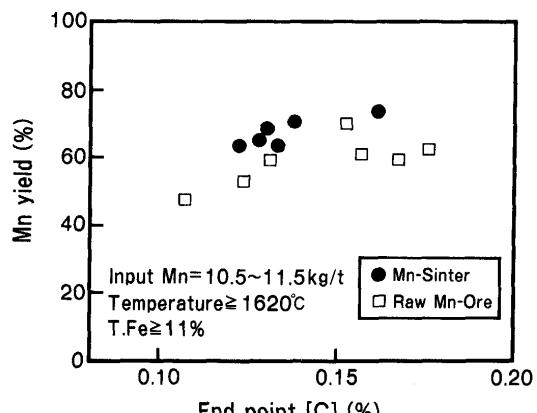


Fig. 9. Relation between Mn yield and end point [C].

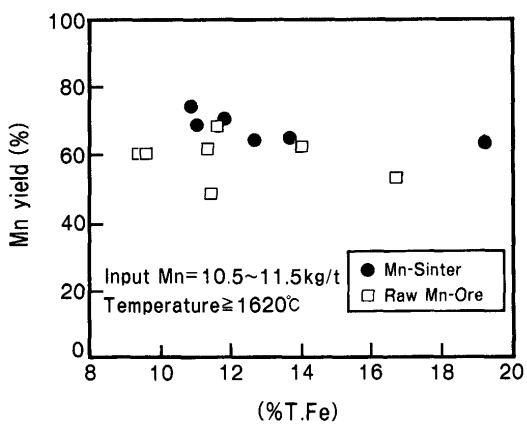


Fig.10. Relation between Mn yield (%) and (%T.Fe).

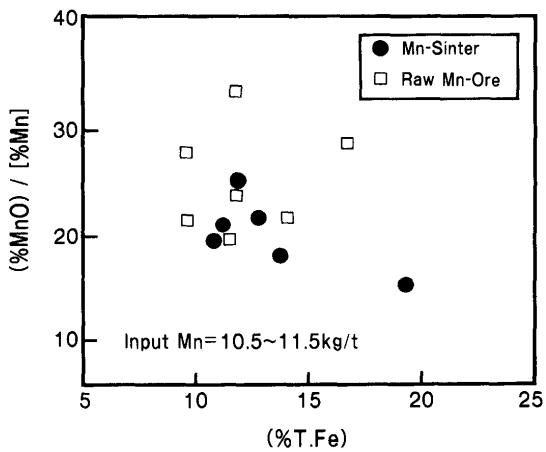


Fig.11. Relation between (%MnO)/[%Mn] and (%T.Fe).

生石灰投入が不要な焼結鉱に比べ、スラグの均一性が悪いためと推定される。以上、吹止時点での情報からは、いずれの観点からみても焼結鉱の方が生鉱石より有利に還元が進行していることが確認された。

4. 考察

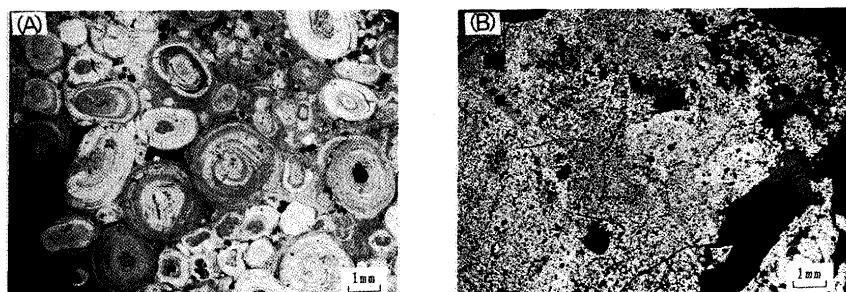
4・1 高塩基度焼結鉱による還元促進効果

前述したように、高塩基度焼結鉱の還元促進効果は、鉱石内活性酸素の低減による溶鋼酸化の抑制と、CaO添加による津化促進およびマンガン分配の改善によるものと考えられる。生鉱石あるいは焼結鉱を溶鋼に投入すると、まず高温に加熱されて活性酸素が発生し、その量に応じた鋼中 [Mn] の酸化が起こる。つぎに、生鉱石、焼結鉱の溶融あ

るいはスラグへの溶解が起こる。

このようにしてできた高 (MnO) のスラグと溶鋼とが反応し、鋼中 [C] による (MnO) の還元反応が進行すると考えられる。そこで、この3段階に分けて焼結鉱の生鉱石に対する優位性を考察すると以下のようなになる。鉱石投入時の [Mn] 酸化は、前述したように焼結鉱の活性酸素が生鉱石の約1/3であることから、焼結鉱が有利なことは明らかである。津化性については、Fig. 4 の結果および反応基礎実験におけるスラグ性状観察結果から分かるように、焼結鉱の場合、高塩基度組成に調整することにより鉱石の融点が低下して、早期津化が可能である。一方、生鉱石を使用する場合、実機操業では塩基度確保のため生石灰の投入が同時に必要であり、これら高融点同士が互いに融合して高塩基度スラグを生成するにはある程度の時間が必要である。したがって、その分還元反応の進行が遅れ、焼結鉱より不利になる。Fig.12に、生鉱石と焼結鉱のミクロ組織を示しているが、焼結鉱は CaO を添加しているにもかかわらず生鉱石よりむしろ均一な組織となっている。焼結鉱の X 線回折では MnO が常に検出されたことより、CaO と MnO は固溶体を形成しているものと推定される。すなわち、焼結鉱では転炉に投入する以前から MnO と CaO がすでに事前融合しており、津化準備状態が整っていると言える。また、焼結鉱の場合、その CaO/SiO₂ が 3.05 であるために炉内残留スラグ (CaO/SiO₂ = 3~4) に溶解するとそのまま高塩基度スラグを形成し、それと同時に溶鋼による (MnO) の還元反応が進行する。生鉱石の場合には、炉内に投入された鉱石と生石灰が必ずしも均一に存在することは限らず、両者の融合が進んだとしても炉内スラグ組成のばらつきによる効率の低下も懸念される。

マンガン分配に関しては、スラグの CaO/SiO₂ が大きいほど (MnO)/[Mn] が小さくなり、(MnO) の還元に有利になることが報告されている^{14)~17)}。したがって、焼結鉱中の CaO は、津化促進による速度論的効果（物質移動係数およびドライビングフォースの増大）のみならず、マンガン分配の改善による平衡論的効果（平衡 [Mn] の増大）を同時にたらしている。基礎実験で高塩基度焼結鉱を溶鋼に添加した場合は津化が良好であったが、焼結鉱中の T.Mn 量と CaO 量に合わせて生鉱石と生石灰を混合添加した場合では、Fig. 5 に示したように 30min の Ar ガス攪拌を行ったにもかかわらず、Fig.13 に示すスラグの写真から分かるように、



(A) : Raw manganese ore
(B) : High-basicity sintered manganese ore

Fig.12. Microstructure of raw manganese ore and sintered manganese ore.

不均一な組織になっている。Fig.14は、Fig.13の黒い部分と白い部分の拡大写真である。写真にはEPMAで分析した結果も示しているが、黒色部分は未溶解生石灰で、白色部分はマンガン鉱石の溶け残りであることが分かる。このように、生鉱石と生石灰を同時添加した場合は、生鉱石と生石灰のいずれもが滓化律速になる。これに対し、高塩基度焼結鉱ではそれらの問題から解放されている点が、生鉱石よりも高いマンガン歩留りを得た最も大きな原因と考えられる。

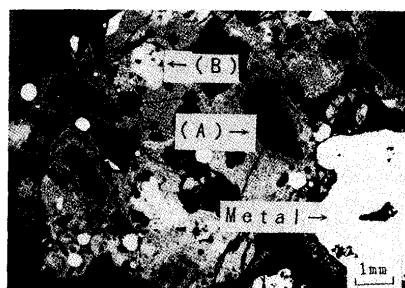
4・2 実機における焼結鉱と生鉱石の還元挙動の比較

4・2・1 生鉱石と高塩基度焼結鉱の溝化性

生鉱石と焼結鉱の吹止時点での滓化の程度を比較するため、吹鍊中に炉内に投入される副原料から計算した CaO/SiO_2 と吹止スラグ(鉄棒に付着する溶融スラグ)の CaO/SiO_2 との比を滓化指標(計算と実績の CaO/SiO_2 が一致すれば滓化率が100%となる)として評価すると、焼結鉱は生鉱石より5~10%滓化率が向上していた。ただしこれは、吹止の高温条件で滓化が進んだ最終時点での結果であるため、転炉吹鍊の中期においては、滓化率の差がより顕著にでるものと推定される。

4.2.2 転炉吹鍊中における [Mn] 還元挙動

これまでの議論は、すべて吹止時点における結果論的な整理であったが、吹鍊途中の還元挙動を比較するために、吹鍊中に連続的に溶鋼を採取し、[Mn] の時間推移を調べ



(A) : CaO-rich phase (B) : MnO-rich phase

Fig.13. Microstructure of slag after test(Addition of raw manganese ore and lime mixture).

た。その結果をFig.15に示す。焼結鉱を使用した場合は、1400°Cまでの低温域では生鉱石使用時と還元速度に大差はないが、1400°C以上の吹鍊中期以降においては還元速度は著しく増大している。このように、実機転炉の吹鍊中の還元挙動からも、滓化促進とマンガン分配の改善を中心とした、焼結鉱の優位性が認められる。なお、焼結化による活性酸素除去の効果については、吹鍊開始直後のデータが取れず、確認が出来なかつた。

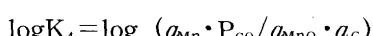
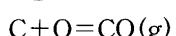
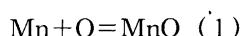
4・2・3 焼結鉱と生鉱石の吹止における平衡到達度

生鉱石、焼結鉱それぞれの吹止時点における平衡到達度を比較するため、以下の熱力学的検討を行った。

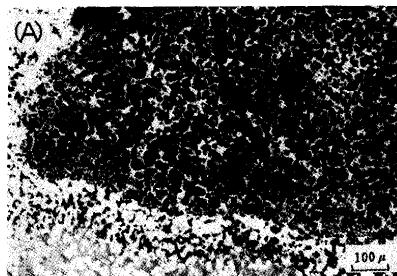
ます。 (MnO) の還元反応が(1)式で進行するとする。



(1) 式の平衡定数は、(2)式および(3)式から、(4)式で与えられる。

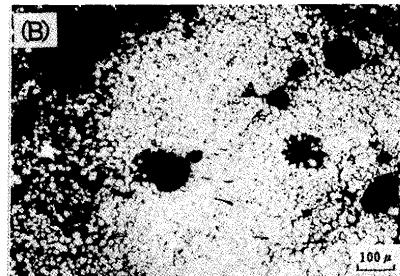


つぎに、(4)式を使って $[C]$ と $[Mn]$ の平衡関係を求めた。ここで、 $P_{CO} = 1$ とし、 MnO の活量については、Table 5 に示す吹止スラグの代表組成に固液平衡計算プログラム SOLGASMIX¹⁹⁾を使って計算した。その結果、生鉱石使用時の MnO の活量は 0.19、焼結鉱では 0.18 となった。これらを使用して得られた平衡 $[Mn] - [C]$ の関係と実績を比較した結果が Fig.16 である。図から分かるように、焼結鉱の方が生鉱石より平衡に近くなっている。また、図に示した平衡 $[Mn]$ は、 $[Mn]$ 濃度の期待値に相当するが、実績と比べるとその差が大きいことから、マンガン歩留りの改善代がまだかなり残されている印象を持つが、計算に使用し



(1) $\hat{z} \in \mathbb{Q}_p$ with $|z|_p = 1$

| | CaO | SiO ₂ | MnO | FeO | Al ₂ O ₃ | MgO | (mass %) |
|-------|------|------------------|------|-----|--------------------------------|-----|----------|
| Dark | 84.7 | 0 | 0 | 2.3 | 0 | 0.4 | |
| White | 26.0 | 3.4 | 18.3 | 0 | 35.7 | 3.8 | |



(B) 1 M. Q. 11, 12, 13

| | CaO | SiO ₂ | MnO | FeO | Al ₂ O ₃ | MgO |
|-------|------|------------------|------|-----|--------------------------------|-----|
| Dark | 33.3 | 18.7 | 7.3 | 0 | 25.5 | 1.6 |
| White | 2.6 | 0 | 70.5 | 9.2 | 0.1 | 4.2 |

Fig.14. Microstructures and compositions of slag after test

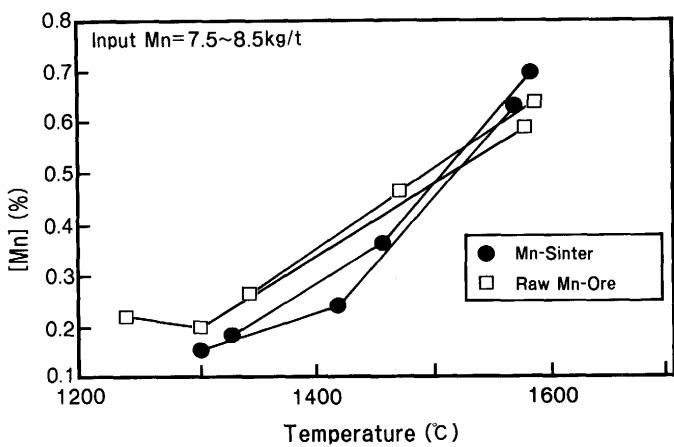


Fig.15. Comparison of reduction rate of (MnO) between raw manganese ore and sintered manganese ore.

Table 5. Compositions of slags after blowing.

| | (mass%) | | | | | | | |
|------------|---------|------------------|------|------|-----|-------------------------------|------|----------------------|
| | CaO | SiO ₂ | T.Fe | MnO | MgO | P ₂ O ₅ | S | CaO/SiO ₂ |
| Case I *1 | 45.2 | 13.7 | 11.5 | 12.8 | 6.8 | 1.11 | 0.04 | 3.31 |
| Case II *2 | 41.7 | 11.6 | 12.5 | 11.9 | 9.5 | 1.12 | 0.02 | 3.60 |

*1 Raw manganese ore *2 Sintered manganese ore

た[C]濃度はバルクの測定値であり、反応界面の濃度ではない。反応界面の[C]は、スラグによる酸化を受けてバルク濃度より低くなっているものと考えられる。したがって、界面における実際の平衡[Mn]は図中の破線で示した概念図のように、バルクの[C]から求めた平衡[Mn]より低くなるため、平衡と実績の差は小さくなる。いずれにしても、平衡到達度に関しては、焼結鉱のほうが生鉱石より大きいことは確かである。この結果は、前述した焼結鉱の早期滓化およびマンガン分配の改善による還元速度の増大によりもたらされたものと考えられる。

5. 結言

転炉レスラグ吹鍊におけるマンガン鉱石の溶融還元を効率良く行うためのマンガン焼結鉱利用技術に関する基礎実験および実機試験を行い、以下の知見を得た。

1) マンガン焼結鉱を使用することにより、鉱石中の過剰酸素による[Mn]酸化が抑制され、還元が有利に進む。

2) CaOを添加して高塩基度組成に焼成したマンガン焼結鉱を使用すると、滓化促進効果にマンガン分配の改善効果が加わり、還不速度が大幅に向上的する。

3) CaOを添加したマンガン焼結鉱を使用して還元する場合、焼結鉱のCaO/SiO₂を3以上に調整するのが高いマンガン歩留りを得る上で有効である。

4) CaO/SiO₂が3.05のマンガン焼結鉱を実機340t転炉に

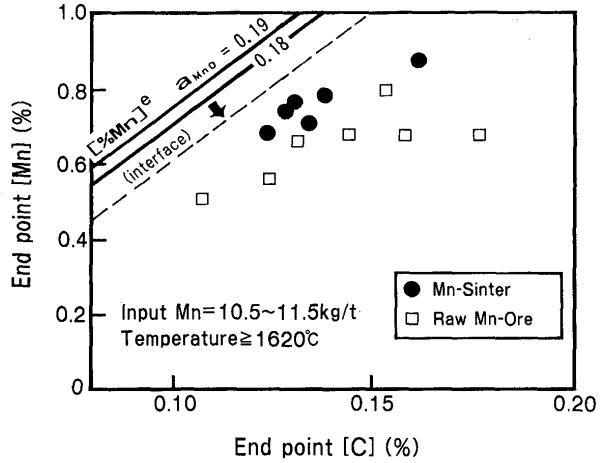


Fig.16. Relation between end point [Mn] and end point [C].

おけるレスラグ吹鍊に適用した結果、マンガン鉱石原単位12~13kg/t、吹止[C]=0.10~0.18%の条件で、70~80%のマンガン歩留りを達成し、従来の生鉱石に比べて大幅に向上了。

5) また、これらの効果は、高塩基度マンガン焼結鉱の融点が低いために早期滓化が可能になると共に、CaOの共存によるマンガン分配の改善効果も加わり、(MnO)の鋼中[C]による還元反応が大幅に促進された結果と考えられる。

文 献

- 1) 山瀬 治、池田正文、福味純一、滝 千尋、山田健三、岩崎克博:鉄と鋼, 74 (1988), p.270
- 2) 松尾 亨、深川 信、池田隆果:鉄と鋼, 76 (1990), p.1831
- 3) 川崎正蔵、平橋英行、青木松秀、羽鹿公則、船岡洋一:鉄と鋼, 76 (1990), p.1900
- 4) 安井 潔、竹岡正夫、宮島正和:鉄と鋼, 76 (1990), p.1908
- 5) 野村 寛、馬田 一、田岡啓造、山田純夫、朝穂隆一、江本寛治:川崎製鉄技報, 18 (1986), p.14
- 6) 金子敏行、片上幹史、長田修次、竹村洋三:鉄と鋼, 73 (1987), S1011
- 7) 稲葉東實、高本 久、殿村重彰、遠藤公一、田淵 敏、米沢公敏:鉄と鋼, 73 (1987), S1012
- 8) 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
- 9) 金子敏行、松崎孝文:鉄と鋼, 79 (1993), p.472
- 10) 金子敏行、松崎孝文:材料とプロセス, 3 (1990), p.1200
- 11) 田中 功、村上昌三、佐藤宣雄、細田秀人、中嶋睦生、笹川正智:鉄と鋼, 70 (1984), S247
- 12) 山瀬 治、滝 千尋、池田正文、福味純一、内田繁孝、山田健三:鉄と鋼, 70 (1984), A27
- 13) 金子敏行、笠間昭夫、松崎孝文:材料とプロセス, 4 (1991), p.278
- 14) 田畠芳明、寺田 修、長谷川輝之、菊地良輝、河井良彦、村木 靖徳:鉄と鋼, 76 (1990), p.1916
- 15) 第3版鉄鋼便覧第I巻(日本鉄鋼協会編), (1981), p.149 [丸善]
- 16) 水渡英昭、井上 亮:鉄と鋼, 70 (1984), p.533
- 17) 篠崎信也、坂本 定、森 克巳、川合保治:鉄と鋼, 73 (1987), p.1109
- 18) 製鋼反応の推奨平衡値(改訂増補)(日本学術振興会製鋼第19委員会編), (1984), p.49, p.114
- 19) 山田 亘、松宮 徹、大橋徹郎:鉄と鋼, 71 (1985), S937