

Mn-O系, Mn-S-O系および Mn-C-O系 の反応に関する研究〔I〕

古賀 秀人*, 内山 休男*, 安芸 隆房*

A Study on the Reactions in the Mn-O, Mn-S-O and Mn-C-O Systems〔I〕

by

Hideto KOGA

(Department of Materials Science and Engineering)

Yasuo UCHIYAMA

(Department of Materials Science and Engineering)

Takafusa AKI

(Department of Materials Science and Engineering)

In order to study the process of the extraction of manganese from low-grade manganese ores and the recovery of manganese from open-hearth slugs, the thermodynamics of the reactions in the Mn-O, Mn-S-O and Mn-C-O systems were discussed, and the thermodynamic stabilities of the metal and individual manganese compounds were shown in predominance area diagrams for various temperatures.

From these diagrams, we can estimate the conditions of the formation and decomposition of some manganese compounds.

1. 緒 言

マンガンは鉱石から乾式製錬によりフェロマンガンをとして、水溶液電解により金属マンガンをとして取り出され、主に製鉄・製鋼時の脱酸剤・合金添加材として、また溶接棒のフラックス材として使用される。近年、鉄鋼の生産量が急激に増加し、これに従ってマンガンの需要も急激に大きくなってきた。

マンガンは酸化マンガンのあるいは炭酸マンガンのとして自然界に存在するが、良質な鉱石ばかりでなく採掘量も制限される。そこで SiO₂ やその他の脈石を多く含む低品位のマンガンの鉱石をも利用せざるをえない、しかしながら低品位の鉱石を還元してマンガンを取り出すためには多くの燃料が必要であり、歩留りも悪い。

このため低品位のマンガンの鉱石からマンガンを取り出すより良い方法の開発、あるいは平炉スラグからのマンガンの再生に関する研究等^{1)~4)}がなされたが、これらは特定の場合の研究に限られ、これらを含む基礎的・総合的な研究はいまだ報告されていない。

本報告においては、この様な研究の基礎となる金属マンガンのおよび個々のマンガンの化合物の安定領域を Mn-O 系, Mn-S-O 系および Mn-C-O 系の 3 系について熱力学的に考察することとした。

2. 熱力学的考察

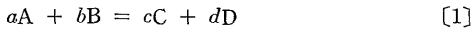
Mn-O 系, Mn-S-O 系および Mn-C-O 系の 3 系における金属マンガンのおよび個々のマンガンの化合物の安定領域—各々の系における反応の平衡関係—を熱力学的に求めて図示する方法は種々あるが⁵⁾、ここでは各

*材料工学科

相の安定領域が簡単に判別できるように Mn-O 系については $\log p_{O_2}$ -Temp. 図, Mn-S-O 系については $\log p_{O_2}$ - $\log p_{S_2}$ 図, Mn-C-O 系については $\log p_{O_2}$ - $\log p_{CO_2}$ で表わし, マンガンおよびマンガン化合物間の平衡関係を考察した.

2.1 作図法

いま[1]式で表わされる反応を考える. ここで A, B は反応物質を, C, D は生成物質を表わし, a, b, c, d は各物質のモル数を表わす.



[1] 式の平衡定数 (K) は反応物質と生成物質の活量で表わされ, a_A, a_B, a_C, a_D をそれぞれの活量とすれば

$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad [2]$$

となり, 両辺の対数をとって

$$\ln K = c \ln a_C + d \ln a_D - a \ln a_A - b \ln a_B \quad [3]$$

となる.

[1] 式の反応にともなう標準自由エネルギー変化 (ΔF°) と平衡定数の関係は

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K \quad [4]$$

で示される. ここで R は気体定数を, T は絶対温度を表わす.

この式と[3]式より

$$-\frac{\Delta F^\circ}{RT} = c \ln a_C + d \ln a_D - a \ln a_A - b \ln a_B \quad [5]$$

が導かれる.

気体・固体に対する活量は, 例えば物質 A を例にとると

$$a_A(g) = p_A(g) \quad [6]$$

$$a_A(s) = 0 \quad [7]$$

で表わすことができる. ここで $A(g), A(s)$ はそれぞれ物質 A が気体・固体であることを表わし, $p_A(g)$ は気体 A の分圧を表わす.

[5], [6], [7] 式から[1]式にともなう標準自由エネルギー変化がわかれば反応の平衡関係を気体の分圧と温度の函数として図示することができる.

標準自由エネルギー変化を求めるには各物質の生成熱・標準生成自由エネルギーおよび定圧比熱の値を知る必要がある. これらの値は実験者により種々異なった値が得られているが, ここではペリー⁶⁾, クバシエウスキー⁷⁾ およびスペンサー⁸⁾ の値を引用し Table 1

にまとめて示した.

2.2 Mn-O 系の平衡図の作成およびその考察

無水マンガン酸化物には酸化度の異なる数種があるが, ここでは MnO, MnO_2, Mn_2O_3 と Mn_3O_4 の 4 種類をとりあげた. これらのマンガン酸化物と金属マンガン, 酸素相互間の反応を[8]~[11]式に示す.

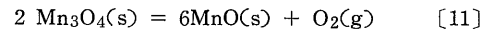
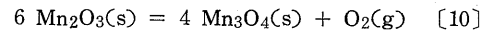
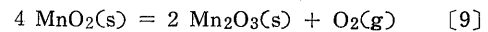
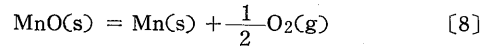


Table 1 の値を用いて各反応の標準自由エネルギー変化を求めることが出来るが, マンガンには $835^\circ C$ と $1044^\circ C$ に同素変態点があり, 温度の低い方から α -マンガン, β -マンガン, γ -マンガンと名付けられている. このため[8]式の反応にともなう標準自由エネルギー変化は各結晶型により

α -マンガン ($273^\circ K \sim 1108^\circ K$)

$$\Delta F^\circ = 91680 - 14.69T + 0.001391T^2 - 0.0000006033T^3 + 46930/T - 0.465T \ln T \quad [8]'$$

β -マンガン ($1108^\circ K \sim 1317^\circ K$)

$$\Delta F^\circ = 91450 - 7.051T + 0.003151T^2 - 0.0000006033T^3 + 46930/T - 1.765T \ln T \quad [8]''$$

γ -マンガン ($1317^\circ K \sim 1493^\circ K$)

$$\Delta F^\circ = 91510 - 8.712T + 0.003016T^2 - 0.0000006033T^3 + 46930/T - 1.505T \ln T \quad [8]'''$$

となる.

[9]・[10]・[11]式の反応に対しては, 各々

$$\Delta F^\circ = 35410 + 77.75T + 0.04107T^2 - 0.00001123T^3 + 93850/T - 21.25T \ln T \quad [9]'$$

$$\Delta F^\circ = 46760 + 76.34T + 0.05127T^2 - 0.00001177T^3 + 93850/T - 23.26T \ln T \quad [10]'$$

$$\Delta F^\circ = 108000 + 20.07T + 0.02253T^2 - 0.00000335T^3 + 93850/T - 14.35T \ln T \quad [11]'$$

となる.

この求められた ΔF° を用いて 2.1 に示した方法により $\log p_{O_2}$ と温度の平衡関係を図示したものが Fig. 1 である.

Fig. 1 に示したごとく Mn-O 系における反応の

Table 1 Heats and Free Energies of Formation, and Heat Capacities

	Heat of Formation at 25°C (Kcal/mol)	Free Energy of Formation at 25°C (Kcal/mol)	Heat Capacity at constant pressure (cal/deg·mol)	Range of Temperature (°K)
Mn(α)	0.00	0.00	$3.76+0.00747T$	273-1108
Mn(β)	0.00	0.00	$5.06+0.00395T$	1108-1317
Mn(γ)	0.00	0.00	$4.80+0.00422T$	1317-1493
MnS	-47.0	-48.0	$10.21+0.00656T-0.00000242T^2$	273-1883
MnO	-92.04	-86.77	$7.43+0.01038T-0.00000362T^2$	273-1923
MnO ₂	-124.58	-111.49	$1.92+0.0471T-0.0000297T^2$	273-773
Mn ₂ O ₃	-229.5	-209.9	$10.33+0.053T-0.0000257T^2$	273-1173
Mn ₃ O ₄	-331.65	-306.22	$19.25+0.0538T-0.0000209T^2$	273-1773
MnSO ₄	-245.18	-228.41	$29.26+0.00892T-704000/T^2$	298-1100
MnCO ₃	-211.0	-192.5	$7.79+0.0421T+0.0000090T^2$	273-773
O ₂	0.00	0.00	$8.27+0.000258T-187700/T^2$	300-5000
CO ₂	-94.052	-94.26	$10.34+0.00274T-195500/T^2$	273-1200
S ₂	31.02	19.36	$8.58+0.0003T$	300-2500
SO ₂	-70.94	-71.68	$7.70+0.00530T-0.00000083T^2$	300-2500
SO ₃	-94.39	-88.59	$6.077+0.023537T-0.000000689T^2$	

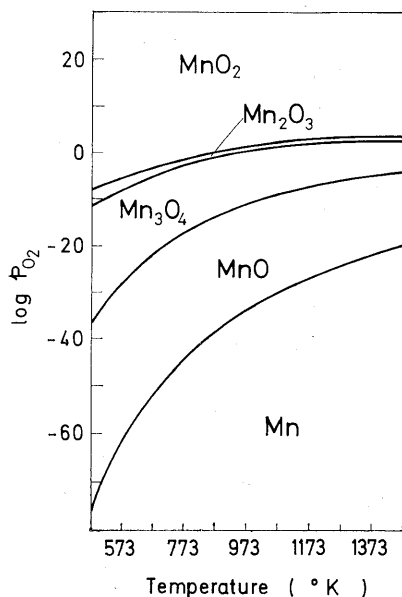


Fig.1 Predominance area diagram for the Mn-O system

平衡関係は酸素分圧と温度によって決定され、各相の安定領域は酸素分圧の高い方から MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnO, Mn の順であり、この各成分間の平衡曲線は温度が高い程高酸素分圧側にずれる。

—酸素圧が1気圧の下で MnO₂ を加熱する場合の考察—

この場合 MnO₂ は Fig. 1 の $\log p_{O_2}=0$ の線にそって 640°C で Mn₂O₃ に変化し、780°C で Mn₃O₄ に変化するが、酸素分圧を $\frac{1}{10}$ 気圧とすればこれらはそれぞれ 450°C と 670°C に変化すると考えられる。

金属マンガンは 1200°C において $\log p_{O_2} = -20$ 以下でなければ安定に存在しない、すなわちマンガン酸化物を還元剤の存在なしで焙焼した場合金属マンガンを得ることは困難であると推定される。

2.3 Mn-S-O 系の平衡図の作製およびその考察

Mn-S-O 系の反応は金属マンガン、マンガン酸化物、硫化マンガンおよび硫酸マンガンを含む反応で、[12] ~ [18] 式にこれらの反応式を示す。

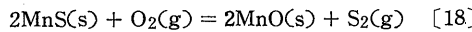
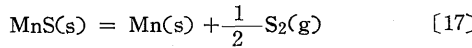
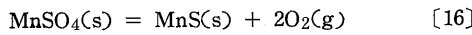
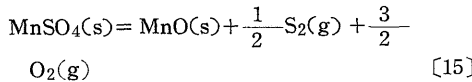
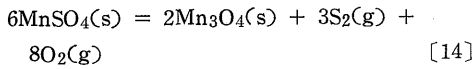
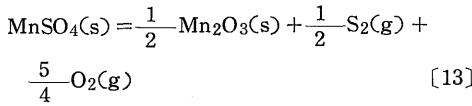
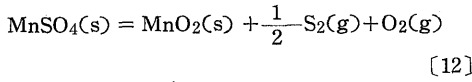


Table 1 の値を用いて各反応の標準自由エネルギー変化を求めると、各々

$$\Delta F^\circ = 149800 - 153.5T - 0.01929T^2 + 0.00000495T^3 - 258200/T + 14.78T \ln T \quad [12]'$$

$$\Delta F^\circ = 158600 - 134.2T - 0.009026T^2 + 0.000002142T^3 - 234700/T + 9.468T \ln T \quad [13]'$$

$$\Delta F^\circ = 985300 - 783.7T - 0.02852T^2 + 0.000006967T^3 - 286300/T + 45.16T \ln T \quad [14]'$$

$$\Delta F^\circ = 180500 - 124.5T - 0.0009985T^2 + 0.0000006033T^3 - 211200/T + 5.135T \ln T \quad [15]'$$

$$\Delta F^\circ = 209100 - 108.9T + 0.000922T^2 + 0.0000004033T^3 - 164300/T + 2.51T \ln T \quad [16]'$$

α -マンガン (273°K ~ 1108°K)

$$\Delta F^\circ = 63090 - 30.25T - 0.00053T^2 - 0.0000004033T^3 + 2.16T \ln T \quad [17]'$$

β -マンガン (1108°K ~ 1317°K)

$$\Delta F^\circ = 62850 - 22.59T + 0.00123T^2 - 0.0000004033T^3 + 0.86T \ln T \quad [17]''$$

γ -マンガン (1317°K ~ 1493°K)

$$\Delta F^\circ = 62920 - 24.26T + 0.001095T^2 - 0.0000004033T^3 + 1.12T \ln T \quad [17]'''$$

$$\Delta F^\circ = -57190 - 31.09T - 0.003841T^2 + 0.0000004T^3 - 93850/T + 5.25T \ln T \quad [18]'$$

となる。

この求められた ΔF° を用いて 2.1 に示した方法により $\log p_{\text{O}_2}$ と $\log p_{\text{SO}_2}$ の平衡関係を 673°K から 100°K 間隔に 1473°K までの各温度に対して求め

て Fig. 2~Fig. 10 に図示した。

これらの図より[12]~[15]式と[18]式の反応に対する平衡関係は酸素分圧、硫黄分圧および温度に依存し、図中で斜めの直線で示される。これに反して[16]式の反応に対する平衡関係は前述の[8]~[11]式の反応と同様に酸素分圧と温度に依存し、[17]式の反応に対する平衡関係は硫黄分圧と温度に依存する。従って図中ではそれぞれ横軸に平行な直線と縦軸に平行な直線で示される。

実際の焙焼炉内のガス中には S_2 ガス、 O_2 ガスの他に SO_2 ガスや SO_3 ガスが存在する。これらの各

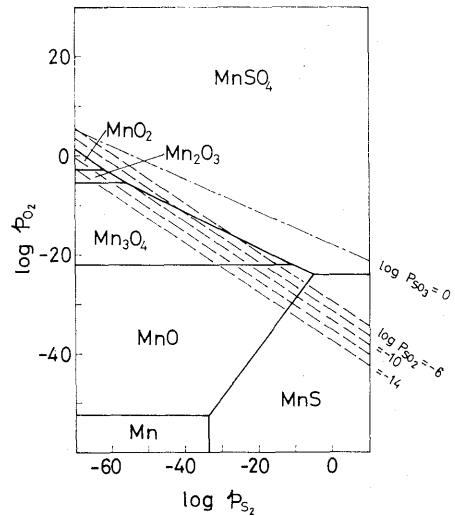


Fig.2 Predominance area diagram for the Mn-S-O system at 673 °K

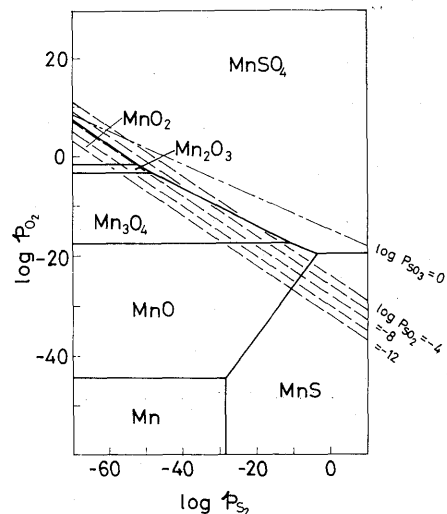


Fig.3 Predominance area diagram for the Mn-S-O system at 773 °K

々のガス相互間には

$$\text{SO}_2(\text{g}) = \frac{1}{2}\text{S}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad [19]$$

$$2\text{SO}_3(\text{g}) = \text{S}_2(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \quad [20]$$

の関係があるので、反応ガス中に S_2 ガスと O_2 ガスが共存する場合には SO_2 ガスおよび SO_3 ガスの平衡関係を考慮に入れる必要がある。そこで[19]・[20]式にともなう標準自由エネルギー変化を求めると、

$$\begin{aligned} \Delta F^\circ = & 84580 + 15.11T - 0.002446T^2 - \\ & 0.0000001383T^3 + 93850/T - 4.86T \ln T \end{aligned} \quad [19]'$$

$$\begin{aligned} \Delta F^\circ = & 213600 + 53.71T + 0.023T^2 - \\ & 0.0000002297T^3 + 2.81600/T - 21.36T \ln T \end{aligned} \quad [20]'$$

となる。

この ΔF° を用いて 2.1 に示した方法により求められた $\log p_{\text{O}_2}$, $\log p_{\text{S}_2}$ と $\log p_{\text{SO}_2}$ および $\log p_{\text{SO}_3}$ の平衡関係を Fig. 2~Fig. 10 中にそれぞれ破線と一点鎖線で示した。

硫黄の沸点は 444.6°C であり、このときの蒸気圧は 1 気圧、また臨界温度と臨界圧は 1040°C と 116 気圧である⁹⁾ ので図中の $\log p_{\text{S}_2} = 0 \sim 2$ より右側では硫黄

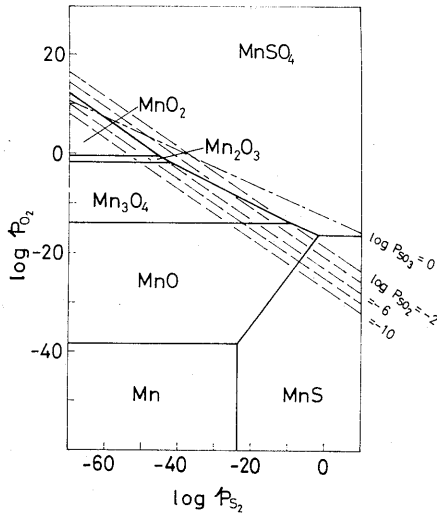


Fig.4 Predominance area diagram for the Mn-S-O system at 873 °K

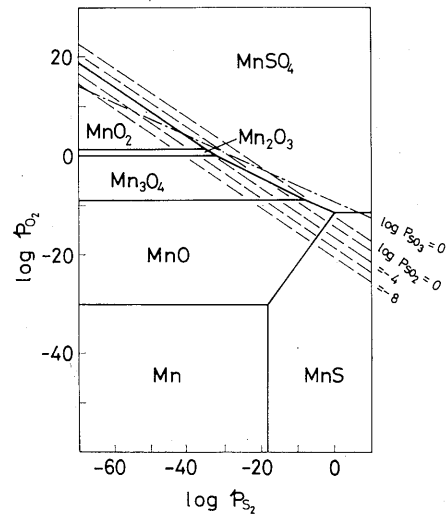


Fig.6 Predominance area diagram for the Mn-S-O system at 1073 °K

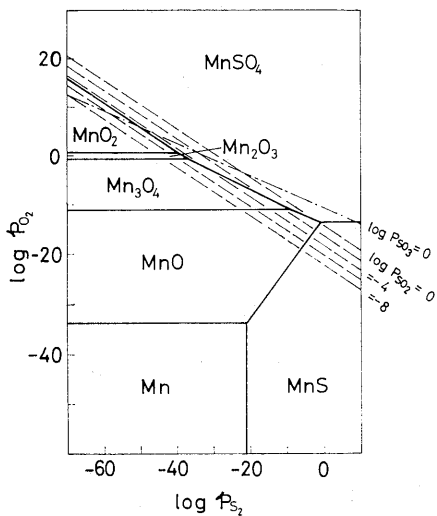


Fig.5 Predominance area diagram for the Mn-S-O system at 973 °K

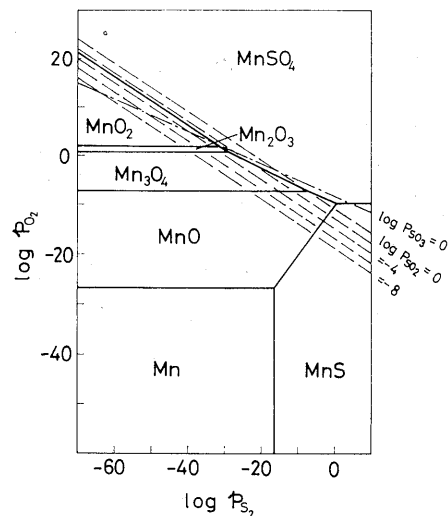


Fig.7 Predominance area diagram for the Mn-S-O system at 1173 °K

融体が存在し、計算では求まるが意味はない。

—空气中で MnS を 1200°C で焙焼する場合の考察—

硫化物を空气中で焙焼する場合、鉱粒の周囲の SO₂ 分圧は 0.01~1 気圧と考えられる。そこで log p_{SO₂} = -2 と仮定すると、MnS は Fig. 10 中の log p_{SO₂} = -2 の線にそって MnS→MnO→Mn₃O₄→Mn₂O₃→MnO₂ と変化すると考えられる。しかしながら MnO→Mn₃O₄ と Mn₃O₄→Mn₂O₃ の変態が起こる点の log p_{O₂} はそれぞれ -3.2 と 2.5 であるので、空气中で MnS を 1200°C で焙焼する場合の最終安定

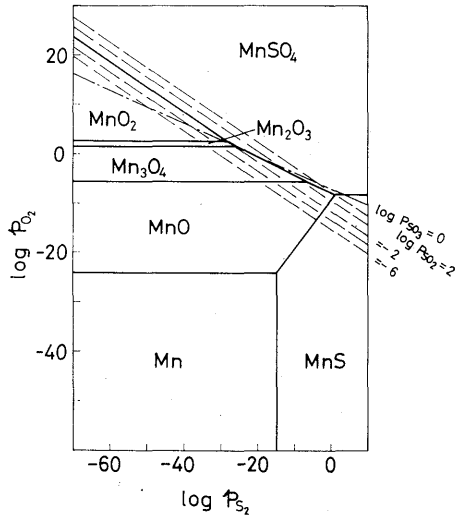


Fig. 8 Predominance area diagram for the Mn-S-O system at 1273 °K

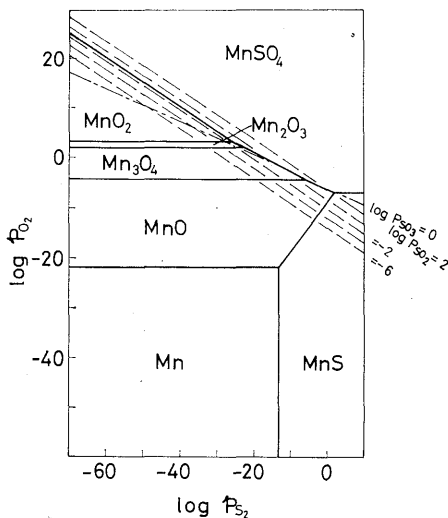


Fig. 9 Predominance area diagram for the Mn-S-O system at 1373 °K

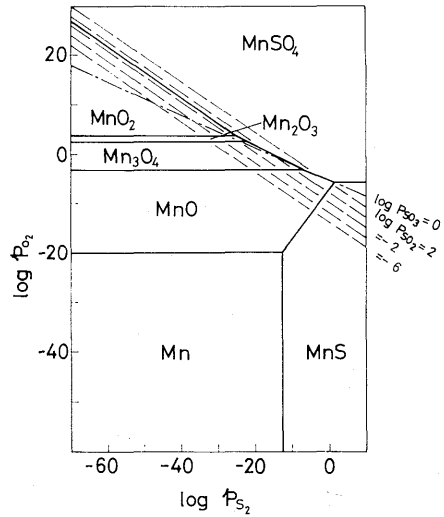


Fig. 10 Predominance area diagram for the Mn-S-O system at 1473 °K

相は Mn₃O₄ と推定できる。

— MnO₂ を硫酸化する場合の考察—

Fig. 2~Fig. 10 から MnO₂→MnSO₄ の反応が起こるに必要な SO₂ 分圧を知ることができる。これを Fig. 11 に示す。この図から MnO₂→MnSO₄ の反応が起こるに必要な SO₂ 分圧は温度が高くなれば大きくなり、1200°C では約 0.1 気圧であると推定される。従って MnO₂ を硫酸化するには低い温度の方が有効であると推定できる。

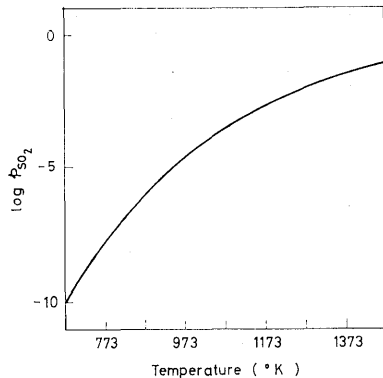
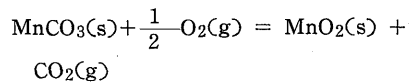


Fig. 11 Partial pressure of SO₂ under equilibrium for the reaction of MnSO₄ = MnO₂ + SO₂

2. 4 Mn-C-O 系の平衡図の作成およびその考察

Mn-C-O 系の反応を[21]~[25]式に示す。



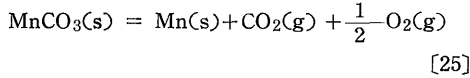
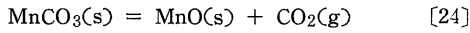
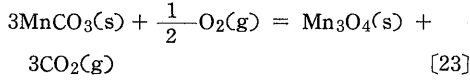
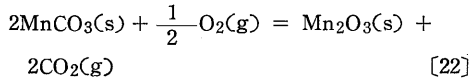


Table 1 の値を用いて標準自由エネルギー変化を求めると、各々

$$4F^\circ = -8070 - 15.49T - 0.003806T^2 + 0.00000645T^3 + 50830/T - 0.335T \ln T \quad [21]'$$

$$4F^\circ = 1531 + 8.138T + 0.01251T^2 + 0.000007283T^3 + 148600/T - 11.3T \ln T \quad [22]'$$

$$4F^\circ = 14040 + 30.94T + 0.0322T^2 + 0.000007983T^3 + 246300/T - 22.77T \ln T \quad [23]'$$

$$4F^\circ = 98550 - 1.052T + 0.01588T^2 + 0.0000015T^3 + 144800/T - 10.45T \ln T \quad [24]'$$

α -マンガン (273°K ~ 1108°K)

$$4F^\circ = 22680 + 13.66T + 0.01449T^2 + 0.000002103T^3 + 97750/T - 9.98T \ln T \quad [25]'$$

となる。

この求められた $4F^\circ$ を用いて 2.1 に示した方法により $\log p_{\text{O}_2}$ と $\log p_{\text{CO}_2}$ の平衡関係を 473°K から 50°K 間隔に 773°K までの各温度に対して求めて Fig. 12~Fig. 18 に図示した。

これらの図より[21]~[23]式と[25]式の反応に対する平衡関係は酸素分圧、二酸化炭素分圧および温度

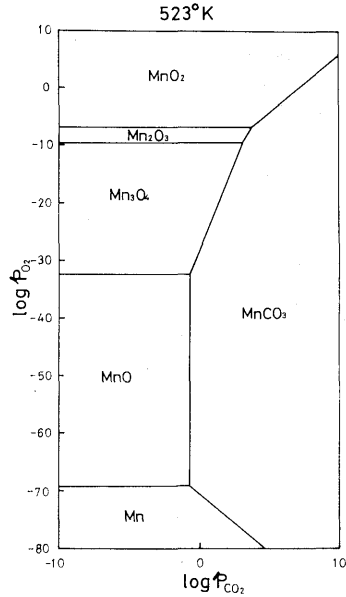


Fig.13 Predominance area diagram for the Mn-C-O system at 523 °K

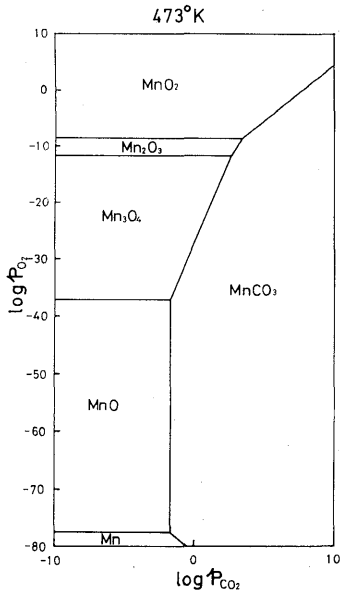


Fig.12 Predominance area diagram for the Mn-C-O system at 473 °K

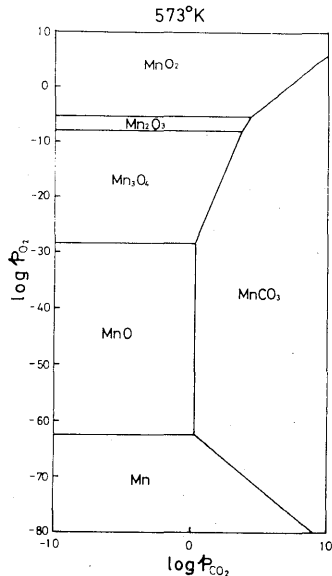


Fig.14 Predominance area diagram for the Mn-C-O system at 573 °K

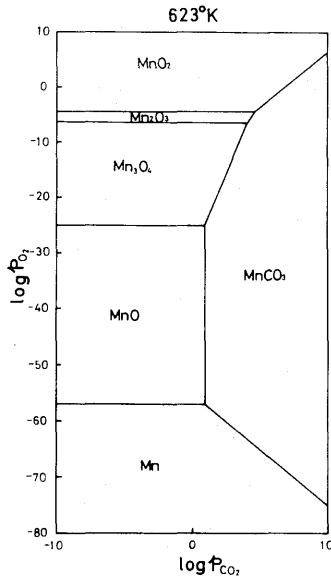


Fig.15 Predominance area diagram for the Mn-C-O system at 623 °K

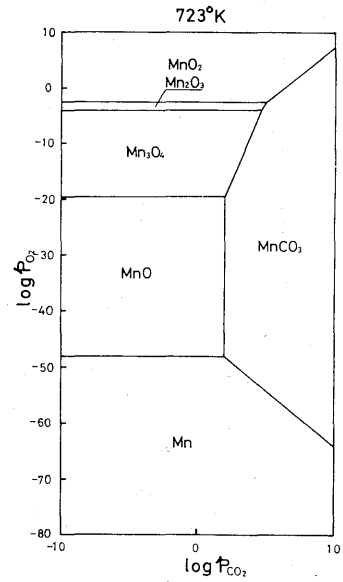


Fig.17 Predominance area diagram for the Mn-C-O system at 723 °K

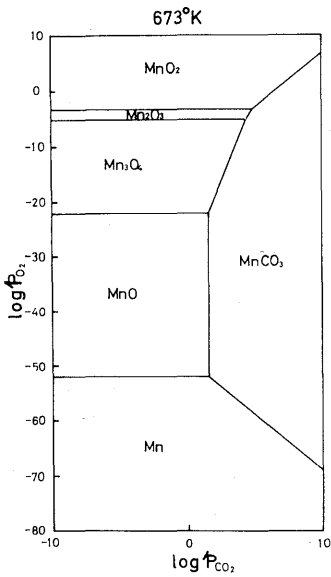


Fig.16 Predominance area diagram for the Mn-C-O system at 673 °K

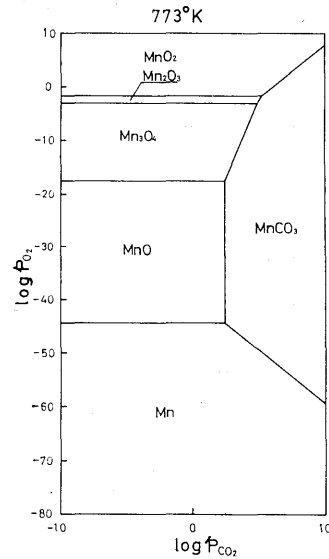


Fig.18 Predominance area diagram for the Mn-C-O system at 773 °K

に依存し、図中で斜めの直線で示される。これに反して[24]式の反応に対する平衡関係は二酸化炭素分圧と温度に依存し、図中で縦軸に平行な直線で示される。また、各相の安定領域は温度が高くなると高酸素・高二酸化炭素分圧側にずれることが分かる。

— MnCO₃ を 500°C で加熱する場合の考察 —

Fig. 18 によると炉内の log p_{CO2} < 2.5 において

は log p_{O2} の値がいかなる場合でも酸化物が生成する。また、この酸化物と log p_{O2} とは log p_{O2} が高い方から MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnO となり Fig. 1 と同じ関係が成り立つ。

3. 結 言

以上、Mn-O 系、Mn-S-O 系および Mn-C-O 系の

3系について、各々の系内の反応について熱力学的方法を用いて金属マンガンおよび個々のマンガン化合物の平衡関係を求め、平衡図を作成した。この平衡図を検討することにより、金属マンガンおよび個々のマンガン化合物の生成条件を推定し、実際の製造条件の指針とすることができることを示した。

著者らは本報で述べた熱力学的考察を考慮し、マンガン化合物の焙焼反応の研究を行ない第2報で報告予定である。

参考文献

- 1) B. J. P. Whally, D. E. Pickett, R. F. Pilgrim, and T. R. Ingraham; *Indian Mining J.*, Special Issue, 64(1959)
- 2) L. D. Norman, and R. C. Kerby; U. S. Bureau of Mines I. C. 8138(1962), 8160(1963)
- 3) R. C. Buchl, M. B. Royer, and J. P. Morris; *ibid* R1 6596 (1965)
- 4) T. R. Ingraham, and P. Marier; *Trans. Met. Soc. of AIME*, 242, 2039 (1968)
- 5) 矢沢 彬; *硫酸と工業*, 10月, 277 (昭45)
- 6) J. H. Perry; *Chemical Engineer's Hand Book*, 4th Ed., McGraw-Hill, (1963)
- 7) O. Kubaschewski, E. Ll. Evans, and C. B. Alcock; *Metallurgical Thermochemistry*, 4th Ed., Pergamon Press Limited, England, (1967)
- 8) H. M. Spenser; *Ind. Eng. Chem.*, 40, 2152 (1948)
- 9) Kobe, K.A., Lynn, R. E. Jr.; *Chem. Rev.*, 52, 117(1953)