

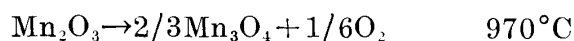
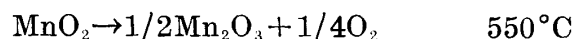
MnCO₃ の熱分解過程におよぼす圧力の影響

圓 堂 稔・土 井 章

昭和48年9月30日 受理

1. 緒 言

炭酸マンガンは天然には菱マンガン鉱として産出し、おもな用途は硫酸処理してマンガン塩の原料とするほか、加熱処理してマンガン酸化物として製鉄の脱硫に用いられている。炭酸マンガンの分解過程については DTA, X線分析, TG, 電子顕微鏡などにより数多くの研究がなされている。炭酸マンガンの DTA 曲線は方解石の原子配置を持つ他の炭酸塩に比べ非常に複雑である。Kissinger ら (1956)¹⁾ は合成炭酸マンガンを空気との接触を充分にして加熱した場合の分解過程を DTA, TG, 高温 X線より研究し



のように示している。伊藤ら (1961)²⁾ は比較的低温における炭酸マンガンの加熱による変化を研究し、最初に生成するマンガン酸化物を不定形酸化物であろうとしている。また大塚 (1957)³⁾ は炭酸マンガンの直接の生成物は MnO であり、この MnO は容易に酸化され Mn₃O₄ あるいは Mn₂O₃ になると報告している。

空気中における炭酸マンガンの分解過程についてはこのように種々の異なる報告がなされている。空気中では炭酸マンガンの分解反応とマンガン酸化物の酸化反応が同時に進行し、全体の反応が複雑になると思われる。

本研究では空気の効果を徐々に制限した減圧下および N₂, CO₂ 雰囲気下における DTA 曲線より炭酸マンガンの熱分解過程を研究した。

2. 実 験 方 法

試料として使用した炭酸マンガンは次のようにして調製した。

MnSO₄ の 0.5N 溶液に CO₂ を飽和させた後、0.5N NaHCO₃ 溶液を攪拌しながら徐々に加えた。この溶液を室温にて1週間放置し、沈澱を熟成した後ろ過洗浄した。得た MnCO₃ を CO₂ 雰囲気中室温にて1週間乾燥し、100 mesh 以下の粉末として使用した。炭酸マンガンは乾燥状態では空気に対して安定であるが、吸湿すると非常に不安定となり酸化され微量の Mn₂O₃ を含むようになると報告されている⁴⁾⁵⁾。従って本研究に使用した試料は真空デシケーター中に保存した。TG の結果脱 CO₂ は 37.80% (理論値 38.31%) で MnCO₃ の組成であった。

示差熱分析装置は島津製マルチサーモグラフおよびマイクロ用島津製 DT-20B を使用した。

昇温速度 5, 10°C/min, 感度±100, 250 μV/±12.5 cm, 標準物質として α-アルミナ, 熱電対は白金-白金ロジウム10%を使用した. 試料ホルダーには 350 mg 採取した. またマイクロ DTA の場合 10 mg を採取し 20°C/min にて昇温した. X線回折装置は理学電機製ガイガーフレックス D, 3F 対陰極は Fe(Mn-filter) を使用した.

3. 実験結果および考察

3.1 空気雰囲気下における炭酸マンガンの DTA 曲線

炭酸マンガンの DTA 曲線は Laurence ら (1949)⁶⁾, Beck (1950)⁷⁾, 大塚³⁾, Kissinger ら¹⁾ により報告されている. しかし減圧下における DTA はまだなされていない.

試料として使用した炭酸マンガンの X線粉末回折線を Table 1 に示した.

Table 1 X-ray powder data for MnCO₃

d (Å)	I/I ₀	(hkl)	d (Å)	I/I ₀	(hkl)
3.68	10	012	1.54	6	122
2.87	100	104	1.46	< 5	214
2.40	11	110	1.38	6	030
2.18	18	113	1.311	< 5	012
2.01	13	202	1.253	< 5	210
1.84	< 5	024	1.228	< 5	128
1.77	10	018	1.189	< 5	112
1.76	22	116	1.105	< 5	134
1.56	< 5	211			

吸熱ピークは圧の低下と共に弱まり, 100mmHg 下では消失した. Fig. 1 の DTA 曲線における試料量は 350 mg 採取したため, 試料の量を 10mg にしたマイクロ DTA 曲線を Fig. 2 に示した. このマイクロ DTA 曲線にも m₁ 吸熱ピークが肩として現われている. 空気雰囲気下における炭酸マンガンの熱分解において, 初めに生成するマンガン酸化物として Kissinger ら¹⁾ は $\text{MnCO}_3 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{CO}_2$ により MnO₂ であるとし, 大塚³⁾ は MnO₂ は生成されず MnO が形成されるとしている. また伊藤ら²⁾ は不定形二酸化マンガンであろうと報告している.

DTA 曲線上の吸熱ピーク終了点まで加熱した試料の X線回折の結果 Mn₃O₄ が形成されており,

減圧下における DTA 曲線を Fig. 1 に示した. 初めに現われている m₁ 吸熱ピーク (378°C, ピーク温度からピークの高さを温度に換算したものを引いた値) は従来の DTA 曲線には現われていない. この m₁,

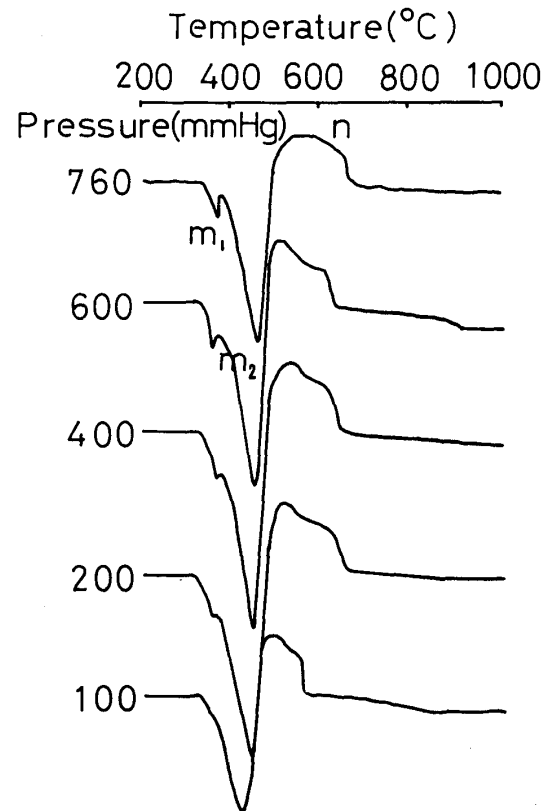


Fig.1 DTA Curves of MnCO₃ under various pressure (atmosphere air)

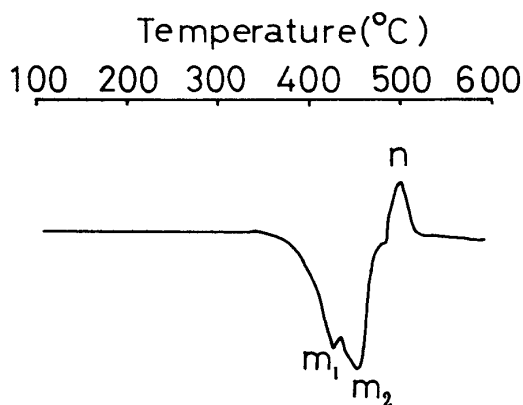
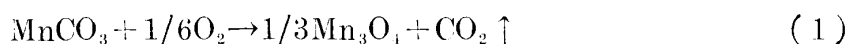


Fig. 2 Micro- DTA Curves of MnCO₃
(atmosphere air, heating rate 15°C/min)

この m₁ 吸熱ピークは



の反応に基因するものと思われる。この反応熱は生成熱の計算によれば 25°C で -7.68kcal である。圧が低下すると共に m₁ 吸熱ピークが弱まり 100 mmHg 下にて消失したのは酸素量が不足するためと考えられる。

Kissinger ら¹⁾ は多孔質ルツボを使い、酸素と十分に接触できるようにして DTA を行なっているが、この吸熱ピークは観察しておらず、逆に 300°C に発熱ピークを認め $\text{MnCO}_3 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{CO}_2$ が生じると述べている。

本研究では昇温速度をより遅くする (2°C/min) ことにより酸素との接触時間を長くした場合でも発熱ピークは認められず、この m₁ 吸熱ピークが観察された。

試料として使用した MnCO₃ の結晶性は試料の調製方法により異なり、X 線的に結晶度の悪い MnCO₃ を使用した場合この m₁ ピークは肩としてしか現われなかった。従って m₁ の化学変化をピークとして発生させるためには結晶性の高い試料を使用する必要があると思われた。

m₁ 吸熱ピーク終了点でも MnCO₃ の回折線がみとめられ、DTA の試料ホルダーの上部のみが分解しており酸素の供給の少ない下部では桃色であった。即ち空気と接触している試料ホルダーの上部のみが (1) 式に従って分解するものと思われた。従って (1) 式に続く反応として再び MnCO₃ の分解を考えなければならない。m₂ 吸熱ピーク (445°C) の終了点にて取り出した試料の X 線粉末回折線には結晶性のよくなった Mn₃O₄ と分解生成物の MnO の回折線が現われた。これらのことから m₂ 吸熱ピークは



の分解反応によるものと思われる。この反応熱は -27.85 kcal (25°C) である。

今までの報告では生成した MnO は非常に酸化され易いため、炭酸マンガンの水素気流中⁸⁾、真空中⁹⁾、窒素気流中^{10,11)} での加熱分解でえられている。Leblanc ら (1934)⁸⁾ は MnO が空気と

接触すると Mn_2O_3 , Mn_3O_4 になるが MnO_2 まで酸化されないと報告している。

この m_1 および m_2 吸熱ピークと圧力の関係を Fig. 3 に示した。Fig. 3 によれば m_1 吸熱ピークは圧力の影響をほとんど受けず圧力が変化しても一定の温度に現われた。 m_2 吸熱ピークは圧力の低下と共に直線的に低温側に移行し圧力が 200 mmHg 以下になると直線の傾きがより急になった。

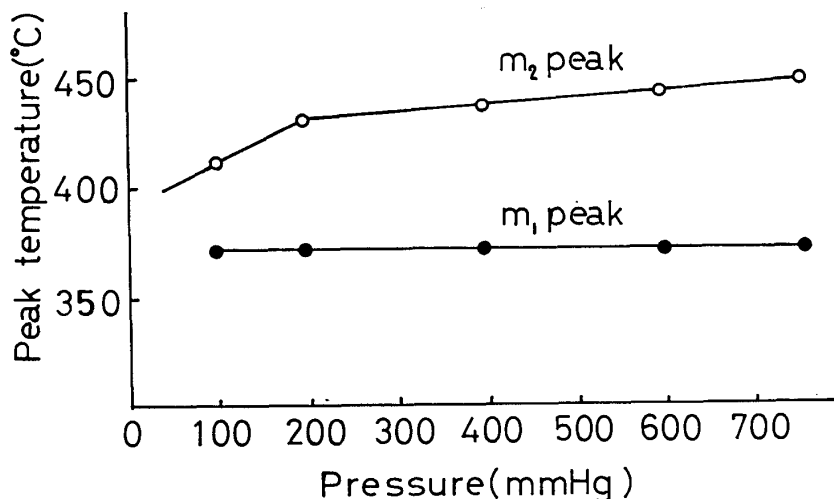


Fig. 3 Relation between pressure and decomposition temperature under various pressures of $MnCO_3$

470°C 以上になると DTA 曲線には n_1 発熱ピーク (470~540°) が現われている (Fig. 1 参照)。この n_1 発熱ピークは Kissinger ら¹⁾, 大塚³⁾ が示している DTA 曲線にも現われており, 大塚³⁾ は MnO の酸化, また Kissinger ら¹⁾ は Mn_3O_4 の Mn_2O_3 への酸化か, γ - Mn_2O_3 の α - Mn_2O_3 への転移であると報告している。

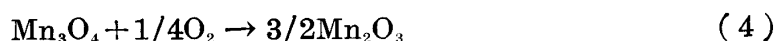
本研究結果では m_2 吸熱ピークの終了点で MnO , Mn_3O_4 が形成されており, これらの両方があるいは一方がこの発熱ピークに関連しているものと思われる。また発熱ピーク中にて MnO ピークパターン強度が増大したことから MnO の結晶化もこのピークに関連しているものと思われる。 n_1 発熱ピークの終了点では MnO の回折線は完全に消失し, Mn_3O_4 , Mn_2O_3 だけが形成されていた。また TG の結果このピーク中にて重量増加がみとめられ, この n_1 ピークは MnO の結晶化以外に MnO の酸化反応が関係しているものと考えられた。



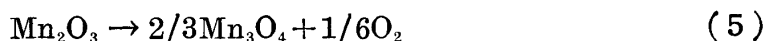
この反応熱は 24.05 kcal(25°C) である。

さらに昇温すると次式で示される発熱および吸熱ピークが DTA 曲線上に現われた。

580~800°C



960°C



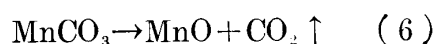
3.2 N₂, CO₂ 雰囲気下における炭酸マンガンの DTA 曲線

二酸化炭素, 不活性ガス中での MnCO₃ の熱分解過程は Kissinger ら¹⁾ が高温 X 線により調べている. 彼らによれば, 不活性ガス中での分解生成物主成分は MnO であり, 少量の酸素の存在から Mn₃O₄ も少量現われた. また CO₂ 中では分解の初めに MnO と Mn₃O₄ が現われ, MnO は次第に弱まり, 600°C では Mn₃O₄ の回折線だけになったと報告している.

N₂, CO₂ 中の DTA はまだなされていない. N₂, CO₂ 雰囲気下における DTA 曲線を Fig. 4 に示した. N₂, CO₂ の両雰囲気下における DTA 曲線には 1 個の吸熱ピークが現われているだけである. 各雰囲気中にて 800°C まで 10°C/min にて加熱した試料の X 線分析の結果を Table 2, 3 に示した. N₂, CO₂ の両雰囲気共 MnO が形成されているだけであった.

Kissinger ら¹⁾ は Sidgwich (1950)¹⁹⁾ に従い 330°C 以上の温度では

$\text{MnO} + 1/3\text{CO}_2 \rightarrow 1/3\text{Mn}_3\text{O}_4 + 1/3\text{CO}$ のような反応が起ると報告しているが, CO₂ 下の本研究結果では Mn₃O₄ の存在はみとめられなかった. 即 N₂, CO₂ の両雰囲気下共 MnCO₃ の熱分解は



に従って反応が進行するものと思われた. Fig. 1 の DTA 曲線に現わわれている m₁ 吸熱ピーク, n 発熱ピークは酸素を必要とするため CO₂, N₂ 下では消失し, 従って Mn₃O₄, Mn₂O₃ が形成されないため (4), (5) 式の反応も生じなかった.

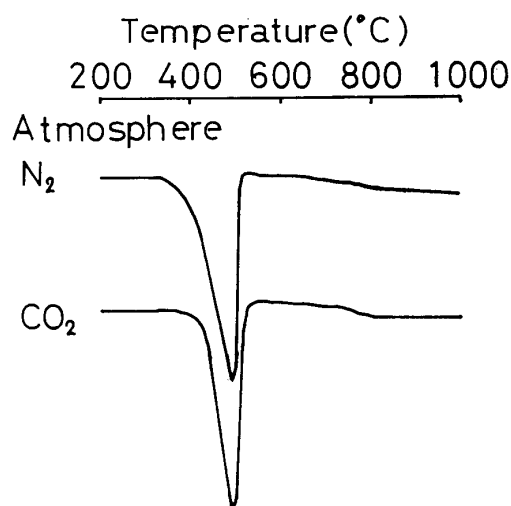


Fig. 4 DTA Curves of MnCO₃ under various atmospheres (atmosphere N₂, CO₂)

Table 2. X-ray powder data for MnCO₃ heated to 800°C (atmosphere N₂) [MnO]

d (Å)	I/I ₀	hkl
2.56	35	111
2.22	100	200
1.57	43	220
1.34	9	311
1.28	10	222
1.11	13	400

Table 3. X-ray powder data for MnCO₃ heated to 800°C (atmosphere CO₂) [MnO]

d (Å)	I/I ₀	hkl
2.58	35	111
2.23	100	200
1.58	42	220
1.34	12	311
1.29	17	222
1.11	15	400
1.02	7	331

3.3 瞬間圧変化が分解過程に及ぼす影響

瞬間変化圧装置を用いて MnCO₃ の瞬間分解物を作成した. 圧変化を行なう温度は m₁ 吸熱ピークの開始温度 (365°C), 終了温度 (395°C) および m₂ 吸熱ピークの終了温度 (495°C) の 3 点を定めた. MnCO₃ の分解過程における瞬間圧変化は今までになされていない.

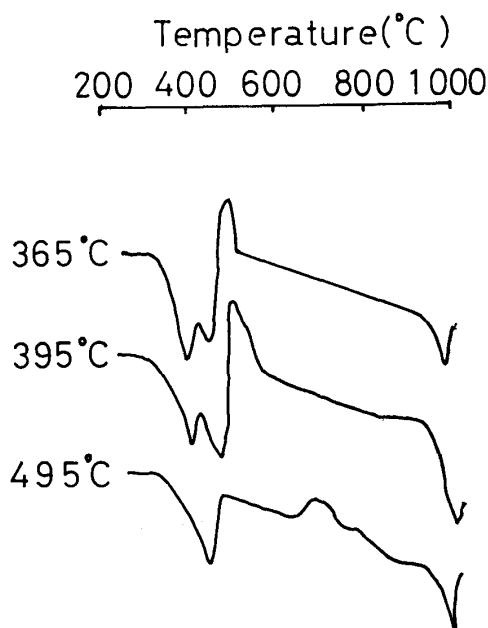


Fig. 5 DTA Curves of flash decomposition materials of MnCO_3

瞬間圧変化をなした試料の DTA 曲線を Fig. 5 に示した. Fig. 5 によれば 365°C, 395°C 瞬間分解物の DTA 曲線は n_2 吸熱ピークの高さの減少以外大きな変化は見られないが, 495°C 瞬間分解物の DTA 曲線には最初の m_1 吸熱ピークおよび n 発熱ピークが消失している.

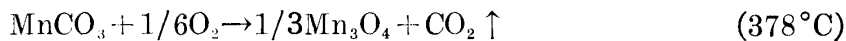
各分解物の X 線分析を行なった結果, 全て MnCO_3 と Mn_3O_4 であった. しかし含有している割合は分解温度が高まると共に Mn_3O_4 の方が増加していた. 即ち 495°C 瞬間分解物では主成分が Mn_3O_4 であり, 従って (1) 式による分解反応がほとんど終了しているため m_1 吸熱ピークが消失したと思われる. またこのことから m_2 吸熱ピークによる形成物 MnO の量が減少したため (3) 式の反応量が少なくなり n 発熱ピークも消失したと考えられた.

4. 総 括

炭酸マンガンの熱分解過程を N_2 , CO_2 , Air 中および減圧下における DTA を基にして考察した結果次の事が明らかになった.

空気雰囲気下における MnCO_3 の DTA 曲線には今までに示されていない新しい m_1 吸熱ピークが現われた. X 線分析の結果このピークは Mn_3O_4 の形成に基因しており, 圧力の減少と共に弱まり 100 mmHg 下になると消失した. N_2 , CO_2 中における DTA 曲線には $\text{MnCO}_3 \rightarrow \text{MnO} + \text{CO}_2$ による 1 個の吸熱ピークだけが現われた.

炭酸マンガンの空気雰囲気下における熱分解過程は, 次の反応式に従って進行すると考えられた.



495°C にて瞬間圧変化処理した試料は X 線分析の結果主成分は Mn_3O_4 であった. 従ってこの

試料の DTA 曲線では初めの m₁ 吸熱ピークは消失し, MnO の形成量が少ないため n 発熱ピークも消失した。

References

- 1) H. E. Kissinger, H. F. McMurdie and B. S. Simpson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 168 (1956)
- 2) 伊藤 要, 高橋武彦, 工化, **64**, 1943 (1961)
- 3) 大塚 淳, 工化, **60**, 1507 (1957)
- 4) 井上 敏 “無機製造化学実験” P. 278
- 5) Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chem. Techn.*, **3**, 739
- 6) J. Laurence, K. Harold, D. Wright and J. Holmes, *Am. Mineral.*, **34**, 695 (1949)
- 7) C. W. Beck, *Am. Mineral.*, **35**, 985 (1950)
- 8) M. LeBlanc and G. Wehner, *Z. physic. Chem.*, **A 168**, 61 (1934)
- 9) T. E. Moore, M. Ellis and P. W. Selwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 856 (1950)
- 10) H. Ulich and H. Siemonsen, *Z. Electrochem.*, **45**, 637 (1939); *Arch Eisenhüttenw.*, **14**, 27 (1940)
- 11) J. C. Southard and G. E. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1769 (1942)

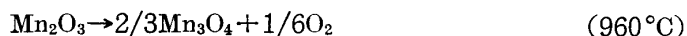
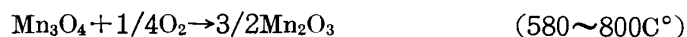
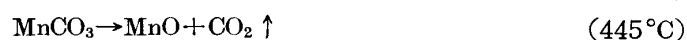
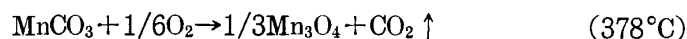
Effect of Pressure Change on Thermal Decomposition process of MnCO₃

Minoru ENDOH, Akira DOI

The thermal decomposition process of manganous carbonate was studied by means of DTA under atmosphere of N₂, CO₂, and air.

An endothermic peak appeared at 378°C and an exothermic peak between 580 and 800°C in atmospheric air were not reported till now.

This endothermic peak became smaller with decreasing pressure and disappeared at 100 mmHg.



Only one endothermic peak on the DTA curve under atmosphere of CO₂, and N₂ was observed.