

満俺鑛處理に関する基礎研究(第1報) : [chemical formula]の平衡に就いて

著者	石原 富松, 木越 旭一
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻号	8
ページ	1
発行年	77-81
URL	1952-09-10
URL	http://hdl.handle.net/10097/32118

滿俺鑛處理に關する基礎研究 (第1報)

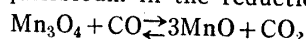
$Mn_3O_4 + CO \rightleftharpoons 3MnO + CO_2$ の平衡に就いて

石原富松* 木越旭一*

Fundamental Researches on Metallurgical Treatment of Manganese Ores. (I)
By Tomimatu ISIHARA and Akiichi KIGOSHI.

The present report is the first part of series dealing with studies to produce metallic manganese by electrolysis from low grade ores.

In this part, the equilibrium in the reduction,



was studied by means of flow method in order to get thermodynamical values requisited for analysing pyrometallurgical treatment of manganese ores. The effect of temperature on the equilibrium constant and the free energy change in the reaction within the range 500-800°C was determined. The experimental data obtained may be summarized as follows:

$$\log K_p = \frac{318}{T} + 0.373$$

$$\Delta H = -2,410 + 14.87T - 27.9 \cdot 10^{-3}T^2 + 12.57 \cdot 10^{-6}T^3$$

$$\Delta F^\circ = -2,410 - 34.3T \log T + 27.9 \cdot 10^{-3}T^2 - 6.29 \cdot 10^{-6}T^3 + 80.5T$$

The present writers have also obtained following results for dissociation equilibrium of Mn_3O_4 by combining the equation with the known one for CO and CO_2 .

$$\log K_p = \frac{-14,410}{T} + 4.88$$

$$\Delta H = 65,500 + 15.26T - 28.6 \cdot 10^{-3}T^2 + 12.57 \cdot 10^{-6}T^3$$

$$\Delta F^\circ = 65,500 - 35.2T \log T + 28.6 \cdot 10^{-3}T^2 - 6.29 \cdot 10^{-6}T^3 - 50,800T^{-1} + 61.3T.$$

(Received May 28, 1952)

1. 緒 言

製鋼原料及合金元素としての滿俺の重要性については今更多言を要しない。又量こそ少なけれ物理及化學分野に於て高純度の化合物が要望されている事も周知の事である。本邦に於ける既知の滿俺埋藏量は一千萬噸に及び、未開發鑛を加えるならば莫大な資源が豫想されるのであるが、その品位はいづれも低く、30%以上のものは稀であつて不純物の多様性と相俟つて、稼業有利な鑛石が極めて少い状態なのである。

一方、滿俺鑛處理に關する基礎的研究の不足はかゝる事情に對處するに數々の困惑をもたらし又、散見する文献といへども實際の應用に當つて容易に首肯し得ざる點も少くない。著者等は滿俺鑛より電解金屬滿俺を得る一貫研究を採り上げ、第1報に於ては、鑛石より電解液を調製するに際して酸による抽出の最も有利な化合物たる MnO を得る諸反應の解析の基礎を求むるべく、標記の平衡を流動法で測定して熱力學的諸恒數を決定すると同時に、既知の反應と組合す事によつて $Mn_3O_4 \rightleftharpoons 3MnO + 1/2O_2$ に關する諸恒數を計算した。

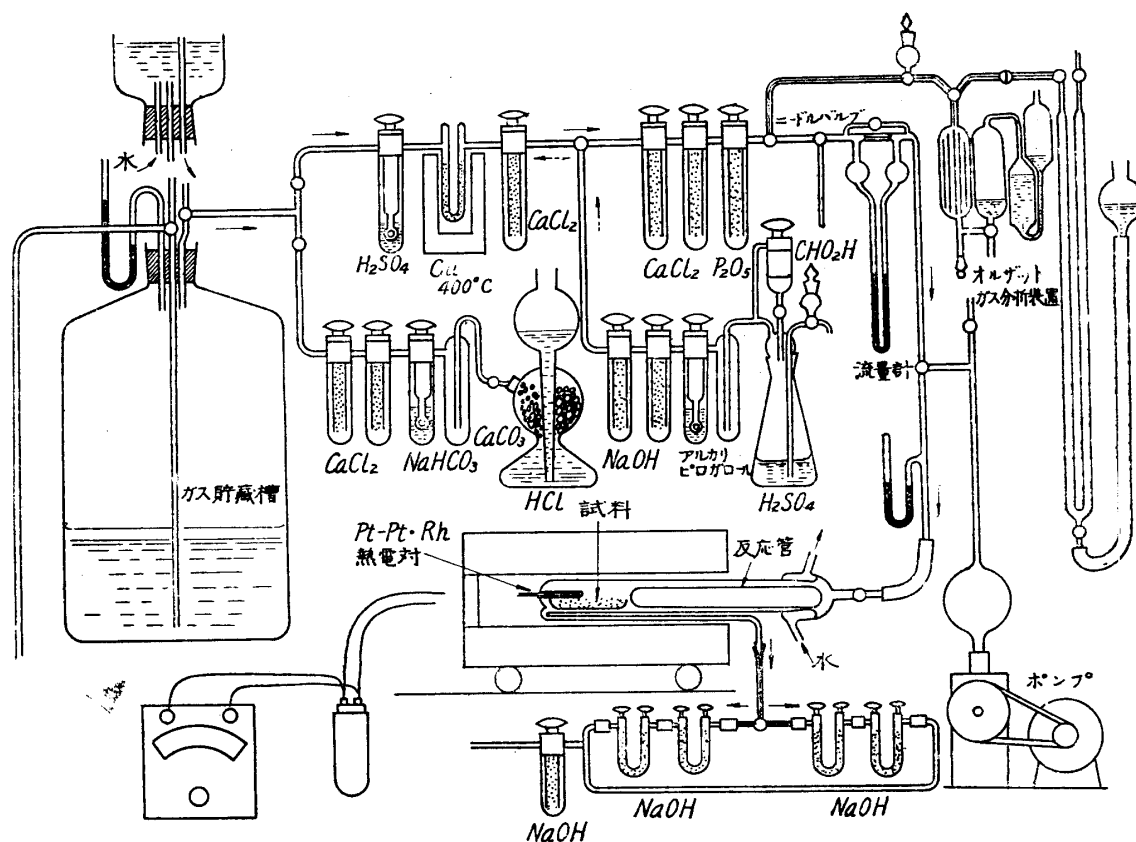
2. 實驗裝置

第1圖に實驗裝置の概略を示した。

3. 試料及び實驗方法

試料 Mn_3O_4 は次の如くして調製した。化學分析用二酸化滿俺をアルミナ製ボートに均一に盛り第1圖の反應管中にて眞空に引きつつ溫度を上げ、850乃至900°Cに於て1時間保持後急冷した。斯くて得られた褐色粉末の分析結果は Mn_3O_4 に換算して98.9%であつた。此の約4gをアルミナ製ボートに均一に盛つて反應管に裝入する。反應管は内徑22mm長さ400mmの不透明石

英製であつて、内部に同材の密閉管を入れて餘剰容積を出来る限り小ならしめると共に流入ガスの豫熱を速かならしめる。ポンプによつて2~3回ガス置換を行つた後、ニードルバルブによる



第1圖 還元平衡測定装置

つて一定流速のガスを送りつつ、豫め加熱した爐を移動して反応室の温度を速かに所定點に上げる。適当な時間の経過した後、三方括栓によつて固体苛性ソーダを充填したU字管に反応ガスを導いて吸収を開始せしめ、一定時間毎に括栓を他方に切り換えて新しいU字管に吸収せしめる。これを其の都度直ちに秤量し、一定に達した重量増加量及び流量とからガス組成を算出する。實驗せる流速の範囲内では、U字管を1ヶ宛通過せしめるだけで吸収は充分であつた。

4. 實驗結果

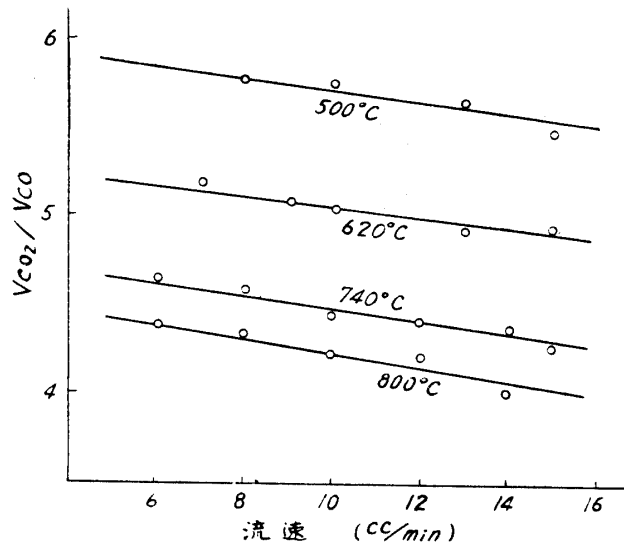
1) 平衡恒數

一定流速に於て、 $\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightleftharpoons 3\text{MnO} + \text{CO}_2$ なる反應に與つたガス相の $V_{\text{CO}_2}/V_{\text{CO}} = P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ の値を決めると、流量の或範囲内で、それと $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ とが直線關係をなす事が認められる。第2圖にその實測結果を示した。最小二乘法によつて此の直線の方程式を求め、流速零に於ける $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ の値を計算すればこれが該温度に於ける平衡恒數となる。^{1,2)} 此の値の對數 $\log K_p$ を絶對温度の逆數に對して圖示すれば第3圖の如くなる。これより兩者の關係、即ち平衡恒數の温度函數を表す實驗式として

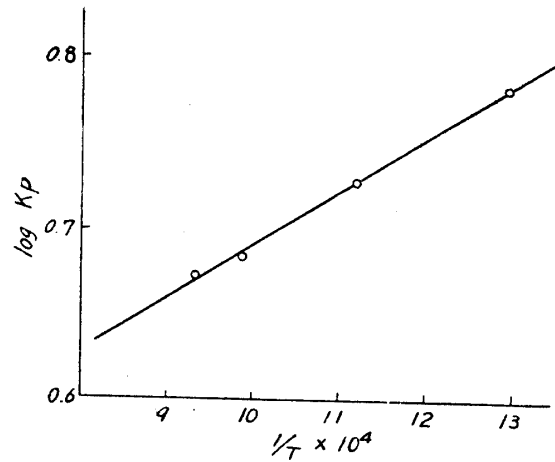
$$\log K_p = \frac{318}{T} + 0.373 \dots \dots \dots (1)$$

を得た。

- 1) Jellinek, K. and J. Zakowski: Z. anorg. Chem. 142 (1925), 1.
- 2) 須藤欽吾: 日礦, 66 (1950), 267.



第2圖 流速と V_{CO_2}/V_{CO} との関係



第3圖 Mn_3O_4 の解離壓

2) 還元反應に於ける ΔH 及び ΔF°

Mn_3O_4 及 MnO の恒壓分子熱 C_p の實測値³⁾ より此の實驗の溫度範圍に適合する如く溫度函數式を求むれば

$$Mn_3O_4 \text{ (500~800°C) : } C_p = 10.26 + 8.06 \cdot 10^{-2}T - 46.1 \cdot 10^{-6}T^2$$

$$MnO \text{ (" ") : } C_p = 8.21 + 0.808 \cdot 10^{-2}T - 2.18 \cdot 10^{-6}T^2$$

又、 CO ⁴⁾ 及び CO_2 ⁴⁾ に就ては

$$CO \text{ (500~800°C) : } C_p = 6.50 + 1.00 \cdot 10^{-3}T$$

$$CO_2 \text{ (" ") : } C_p = 7.00 + 7.10 \cdot 10^{-3}T - 1.86 \cdot 10^{-6}T^2$$

故に $Mn_3O_4 + CO \rightleftharpoons 3MnO + CO_2$ に於て

$$\Delta C_p = 14.87 - 5.57 \cdot 10^{-2}T + 3.77 \cdot 10^{-5}T^2$$

従つて

$$\Delta H = \Delta H_0 + 14.87T - 2.79 \cdot 10^{-2}T^2 + 12.57 \cdot 10^{-6}T^3$$

$$\Delta F^\circ = T \int_0^T \frac{T - \Delta H}{T^2} dT$$

$$= \Delta H_0 - 34.3T \log T + 2.79 \cdot 10^{-2}T^2 - 6.29 \cdot 10^{-6}T^3 + IT$$

實測値を用い、 Σ 法によつて ΔH_0 及び I を決定すれば

$$\Delta H_0 = -2,410$$

$$I = 80.5$$

従つて

$$\Delta H = -2,410 + 14.87T - 2.79 \cdot 10^{-2}T^2 + 12.57 \cdot 10^{-6}T^3 \dots\dots\dots(2)$$

$$\Delta F^\circ = -2,410 - 34.3T \log T + 2.79 \cdot 10^{-2}T^2 - 6.29 \cdot 10^{-6}T^3 + 80.5T \dots\dots\dots(3)$$

3) $Mn_3O_4 \rightleftharpoons 3MnO + \frac{1}{2}O_2$ の解離壓

$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO_2$ 反應の平衡恒數を Kelley⁵⁾ の値を用いて求めると次式が得られる。

$$\log K_p = \frac{14,850}{T} - 0.1967 \log T + 1.550 \cdot 10^{-4}T - 11,110T^{-2} - 4.18 \dots\dots\dots(4)$$

(4) 式と、 $Mn_3O_4 + CO \rightleftharpoons 3MnO + CO_2$ 反應の各溫度に於ける平衡恒數の實測値とを組合す事により、 $Mn_3O_4 \rightleftharpoons 3MnO + \frac{1}{2}O_2$ 反應の解離壓を計算した結果を次の表に示す。

3) Kelley, K. K.: Bur. Mines, Bull. 371 (1934),

4) Lewis, G. N. and M. Randall: Thermodynamics, (1923), 80.

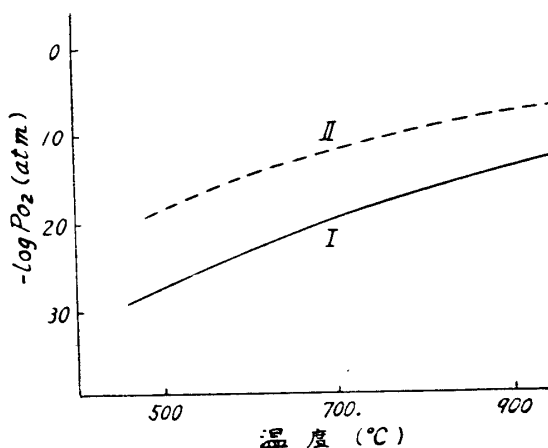
5) Kelley, K. K.: Bur. Mines, Bull. 384 (1936),

第1表 Mn₃O₄ の解離壓

温 度 (°C)	$\frac{1}{T} \times 10^4$	log P _{O₂}
500	12.94	-27.6
620	11.20	-22.5
740	9.87	-18.72
800	9.30	-17.12

この値より解離壓の温度函数の實驗式として

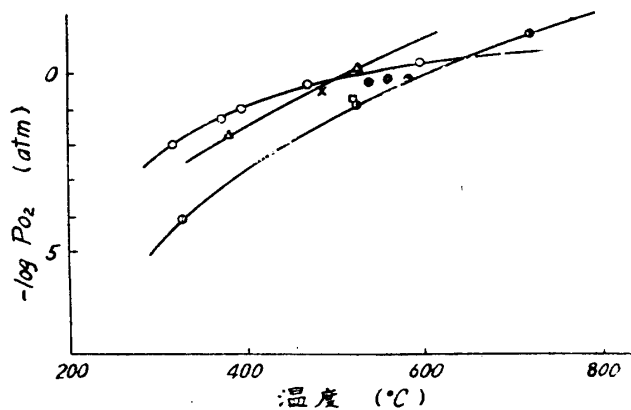
$$\log P_{O_2} = -\frac{28,800}{T} + 9.76 \dots\dots\dots(5)$$



第4圖 Mn₃O₄ の解離壓

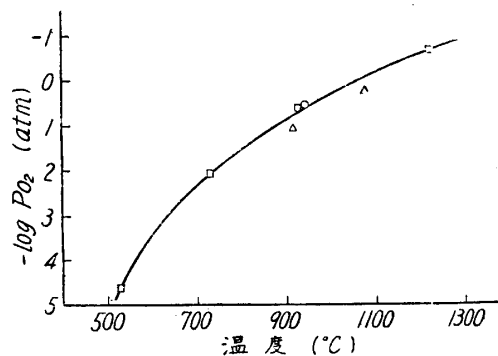
I 著者 II H. Ulich, H. Siemonsen.

を得た. 第4圖には斯くして求めた解離壓の値を圖示した. 尙ポンプカロリメーターを用いて得た反應熱から Ulich 及び Siemonsen⁶⁾ が計算した値をも併せ示した. 第5及び第6圖には参考の爲夫々 MnO₂ 及び Mn₂O₃ の解離壓の値を示した.



第5圖 MnO₂ の解離壓

● H. Ulich, H. Siemonsen⁶⁾ × K. Honda, T. Sone⁷⁾
 ○ C. Drucker, R. Hüttner⁸⁾ ⊕ A. F. Kappustinski,
 K. S. Bajuschkina⁹⁾ △ P. Askenasy, S. Klonowski¹⁰⁾
 □ R. T. Meyer, K. Rötgers¹¹⁾ ● O. Sackur, S. Bahr¹²⁾



第6圖 Mn₂O₃ の解離壓

□ H. Ulich, H. Siemonsen⁶⁾
 ○ K. Honda, T. Sone⁷⁾
 △ R. T. Meyer, K. Rötgers¹¹⁾

6) Ulich, H. and H. Siemonsen: Arch. Eisenhüttenwes. 14 (1940), 27.
 7) Honda, K. and T. Sone: 東北理報. 3 (1913), 139.
 8) Drucker, C. and R. Hüttner: Z. phys. Chem. 131 (1928), 237.
 9) Kappustinski, A. F. and K. S. Bajuschkina: J. phys. Chem. (U. S. S. R.), II (1938), 77.
 10) Askenasy, P. and S. Klonowski: Z. Elektrochem. 16 (1910), 104.
 11) Meyer, R. T. and K. Rötgers: Z. anorg. Chem. 57 (1908), 104.
 12) Sackur, O. and S. Bahr: Z. anorg. Chem. 74 (1911), 101.

4) $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons 3\text{MnO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ に於ける ΔH 及び ΔF°

$\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ に於て ΔH° 及び ΔF° は

$$\Delta H = 67,900 + 0.391T - 0.708 \cdot 10^{-3}T^2 \dots \dots \dots (6)$$

$$\Delta F^\circ = 67,900 - 0.90T \log T + 0.708 \cdot 10^{-3}T^2 - 50,800T^{-1} - 19.11T \dots (7)$$

此等を夫々(2)及び(3)式と組合せる事により $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 3\text{MnO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ に於ては

$$\Delta H = 65,500 + 15.26T - 28.6 \cdot 10^{-3}T^2 + 12.57 \cdot 10^{-6}T^3$$

$$\Delta F^\circ = 65,500 - 35.2T \log T + 28.6 \cdot 10^{-3}T^2 - 6.29 \cdot 10^{-6}T^3 - 50,800T^{-1} + 61.3T$$

5. 總 括

$\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightleftharpoons 3\text{MnO} + \text{CO}_2$ の平衡を流動法に依り 500~800°C に亘つて測定し、平衡恒數値及び次に示すその實驗式を得た。

$$\log K_p = \frac{318}{T} + 0.373$$

又、實測値と各成分の恒壓分子熱とより、この反應に於ける熱含量變化及び標準遊離エネルギー變化を計算して次の結果を得た。

$$\Delta H = -2,410 + 14.87T - 27.9 \cdot 10^{-3}T^2 + 12.57 \cdot 10^{-6}T^3,$$

$$\Delta F^\circ = -2,410 - 34.3T \log T + 27.9 \cdot 10^{-3}T^2 - 6.29 \cdot 10^{-6}T^3 + 80.5T.$$

次に $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ の平衡恒數と上述の實測値とを組合せて $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons 3\text{MnO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ の解離平衡壓及び次に示す如き實驗式を得た。

$$\log P_{\text{O}_2} = -\frac{28,800}{T} + 9.76$$

同様に ΔH 及び ΔF° の値として

$$\Delta H = 65,500 + 15.26T - 28.6 \cdot 10^{-3}T^2 + 12.57 \cdot 10^{-6}T^3$$

$$\Delta F^\circ = 65,500 - 35.2T \log T + 28.6 \cdot 10^{-3}T^2 - 6.29 \cdot 10^{-6}T^3 - 50,800T^{-1} + 61.3T$$

を得た。