

## 満俺鑛處理に関する基礎研究(第2報) : 炭酸満俺の熱解離に就いて

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 1
ページ	83-87
発行年	1952-09-10
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32120">http://hdl.handle.net/10097/32120</a>

# 滿俺鑛處理に關する基礎研究 (第2報)

## 炭酸滿俺の熱解離に就いて

石原 富松\* 木越 旭一\*

Fundamental Researches on Metallurgical Treatment of Manganese Ores. (II)  
On the Thermal Dissociation of Manganous Carbonate. By Tomimatu ISIHARA  
and Akiichi KIGOSHI.

The dissociation equilibrium of manganous carbonate was measured by static method, having regard to avoid the influence of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> accompanying it.

Below 337°C, the relation should be expressed as

$$\log D_p = -\frac{1,125}{T} + 0.930,$$

while above this temperature it should be

$$\log D_p = -\frac{6,180}{T} + 9.21.$$

From these results and those of 1st report, the present writers explained that the dissociation phenomenon consists of two steps, and the following relation was obtained above 337°C,

$$\log \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = 0.376 \frac{6,310}{T} - 10 + 318 \cdot T^{-1} + 0.373.$$

By using the values here obtained, the free energy change at the decomposition temperature was calculated as follows:

$$\Delta F_{397^\circ C} = 12.69 \text{ (Kcal).}$$

(Received, May 28, 1952)

### 1. 緒 言

我國に於る滿俺資源として炭酸滿俺鑛は重要な役割を占めている。炭酸滿俺自體は稀酸に可溶であるから、濕式處理に當つて此のまゝの形で抽出する事は勿論可能である。併し MnCO<sub>3</sub> 中の CO<sub>2</sub> は 38% に相當し、更に天然には必ず水加物として存在する部分もあり、比較的低温にて炭素質燃料により高能率的に煨焼をする事が出来るから炭酸滿俺鑛は一旦煨焼して CO<sub>2</sub> 及び水分を除去した後、次の過程に移さるべきものであり、又此の際、MnO 以外の酸に難溶な滿俺高級酸化物の生成しない事が抽出上望ましいのである。従つて炭酸滿俺鑛の煨焼を論ずるに當つて、熱解離反應の基礎的事項の究明が必要なのである。

炭酸滿俺の分解温度に關しては第1表に示す如く、數々の實測値或は計算値が與えられている

第1表 炭酸滿俺の分解温度

観 測 者	分 解 温 度 (°C)
L. Joulin <sup>1)</sup>	327
O. Brill <sup>2)</sup>	359
J. A. Hedvall <sup>3)</sup>	395
W. Manchoth and L. Lorenz <sup>4)</sup>	391 (calc.)
K. K. Kelley <sup>5)</sup>	369 (calc.)

が差異甚だしく、又熱解離反應に關する研究結果も區々であつて、到底これ等を基礎として煨焼を論ずる事は出来ない。斯くの如き不一致を招來する原因の第1は、文献<sup>4,6)</sup> にも見られる如く

選鑛製鍊研究所報告 第131號

\* 東北大學選鑛製鍊研究所

1) Joulin, L.: Ann. Chim. Phys. 30 (1873), 248.

2) Brill, O.: Z. phys. Chem. 57 (1907), 736.

3) Hedvall, J. A.: Geol. För. Förh. Stockholm. 47 (1925), 73.

4) Manchoth, W. and L. Lorenz: Z. anorg. Chem. 134 (1924), 297.

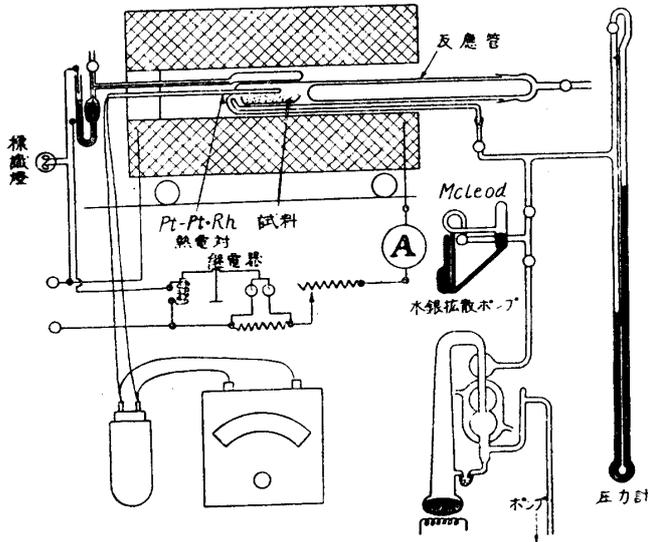
5) Kelley, K. K.: Bur. Mines, Bull. 384 (1936), 166.

6) Beutell, A. and P. Oberhoffer: Centr. Min. (1919), 375.

水加物として存在す水分及びそれに伴う CO<sub>2</sub>によるものである。第2には、解離生成物たるMnOは強い還元力を有する爲、これによつてCO<sub>2</sub>が還元され、COを生成するので實測値特に計算値に大きい差異を與えるものと考えられる。著者等は此等の點を考慮して解離反應を研究した。

### 2. 實驗裝置

實驗裝置の概略を第1圖に示した。

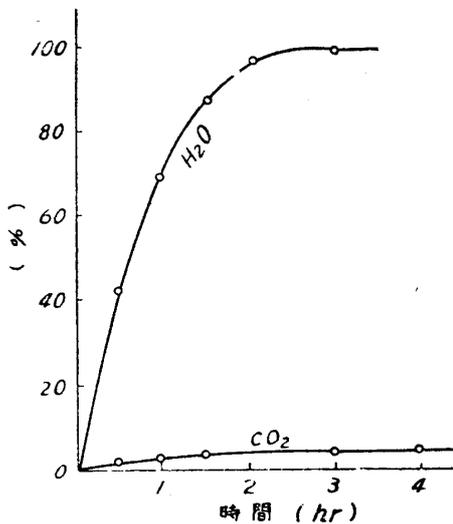


第1圖 解離壓測定裝置

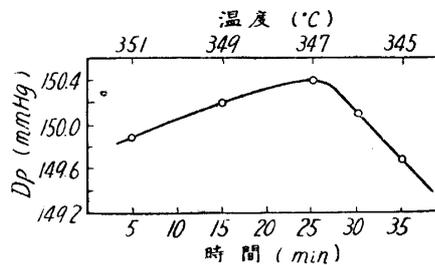
### 3. 試料及び實驗方法

市販の試薬用炭酸滿俺を試料として使用した。分析結果はMnCO<sub>3</sub> 95.27%であつた。他に約4%の水分を含有したから、測定に先立ちこれの完全なる除去を必要とした。著者等は次に述べる如く、加熱の際の脱水及び脱炭酸速度を測定しその大なる差を利用して脱水を行つた。正確に秤取した試料を磁製ボートに均一に盛り、第1報に用いた裝置の反應管に装入し、水分及び酸素を完全に除去した窒素を一定流速で送ると同時に反應室の溫度を急速に200°Cに上昇せしめる。通氣開始と同時に刻々送り出されて来るH<sub>2</sub>O (vap.)及びCO<sub>2</sub>を夫々U字管中に收めた五酸化磷及び固體苛性ソーダに一定時間宛吸收せしめ、その重量増加から経過時間と、脱水率及び脱炭酸率との關係を計算した。

その結果を第2圖に示した。約4gの試料を石英ボートに採り反應管に装入する。上述の結果に基きポンプで引きつつ200°Cに2.5時間保持して脱水を行つた後、爐を除いて反應室の溫度を下げると同時に急速に水銀擴散ポンプを作用させて10<sup>-3</sup> mmHg程度とし、次いでポンプを斷ち、所定溫度に上昇した爐を移動して反應室をその溫度に到らしめ、自製の自働溫度調節器により±0.2°Cの誤差範圍で一定溫度に8時間以上保持する。然る後まだ



第2圖 200°Cに於ける脱水率及び脱炭酸率

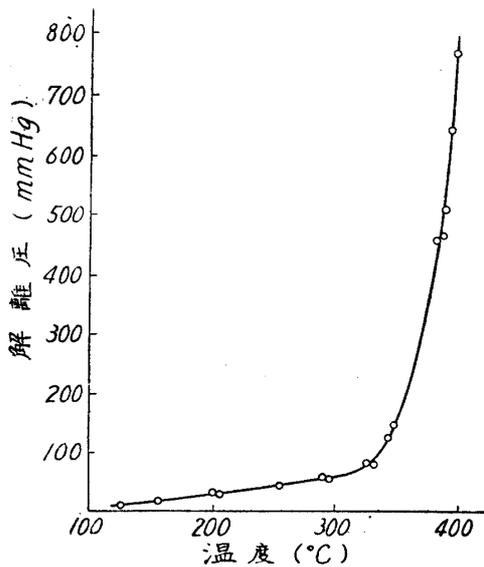


第3圖 平衡壓附近に於ける測定値

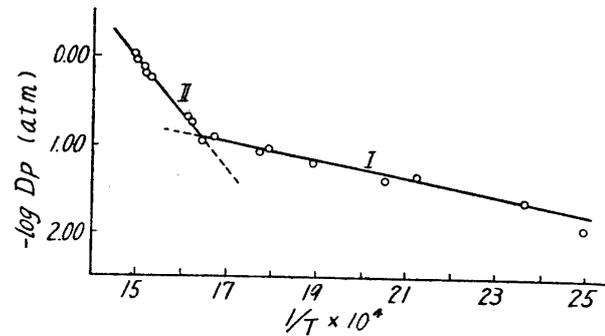
平衡に達せず極めて徐々ではあるが壓力の變化しつつあるものに對しては、次の如き方法によつて平衡を決定した。即ち解離反應が可逆であるならば、上述の如き状態にある系の溫度を極めて緩徐に下げる際に得られる壓一溫度曲線の最大値 (或は最小値) はその壓を示す溫度の平衡壓であるとする事が出来る。第3圖には此の一例を示した。

### 4. 實驗結果

1) 測定結果 第4圖には各温度に於ける解離平衡壓, 第5圖にはその對數と絶對温度の逆數との關係を示した.



第4圖 MnCO<sub>3</sub>の解離壓



第5圖 MnCO<sub>3</sub>の解離壓

2) 解離平衡壓の實驗式 第5圖に示したI及びIIに對して  $\frac{1}{T}$  と  $\log D_p$  との關係を最小二乗法によつて求め, 次の實驗式を得た.

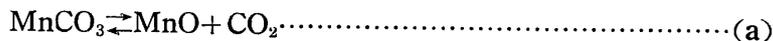
$$I : \log D_p = \frac{-1,125}{T} + 0.930 \dots\dots\dots(1)$$

$$II : \log D_p = \frac{-6,180}{T} + 9.21 \dots\dots\dots(2)$$

(2)式より  $\log D_p = 0$ なる温度, 即ち分解温度を計算すれば 397°Cとなる. 又 I, IIの交點の温度を計算すれば 337°Cとなる.

### 5. 實驗結果に對する考察

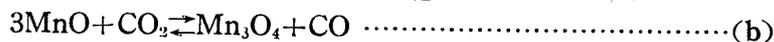
(1)式に對して



なる反應式を對應せしめ, 標準遊離エネルギー變化の近似式を(1)式から求めれば

$$\Delta F^\circ_{(a)} = 5,150 - 4.25T \dots\dots\dots(3)$$

が得られる. 又第1報に於て求めた如く, 次の反應



に對しては

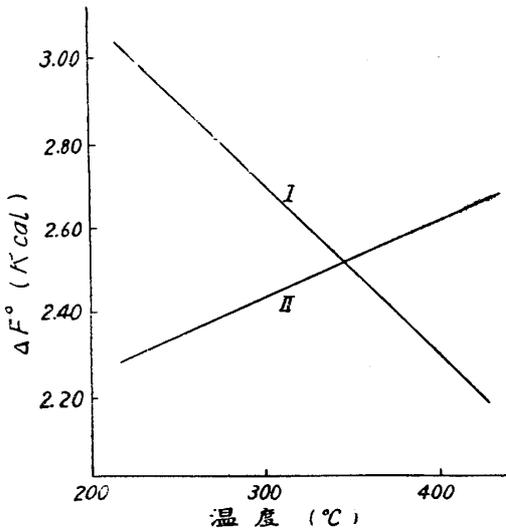
$$\Delta F^\circ_{(b)} = 2,410 + 34.3T \log T - 27.9 \cdot 10^{-3} T^2 + 6.29 \cdot 10^{-6} T^3 - 80.5T \dots\dots(4)$$

である. 兩者の關係を圖示すれば第6圖の如くなつて, 交點 346°C以上では MnO が CO<sub>2</sub> を還元して Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 及び CO を成生する傾向が考えられ, 第5圖に於る兩直線の交點 337°Cとの關聯性が豫想される故, 337°C以下では (a)反應のみで, 此の温度以上では (a)反應と同時に更に (b)反應が關與している事が推論される. 次に此の點につき若干計算を行つて見る.

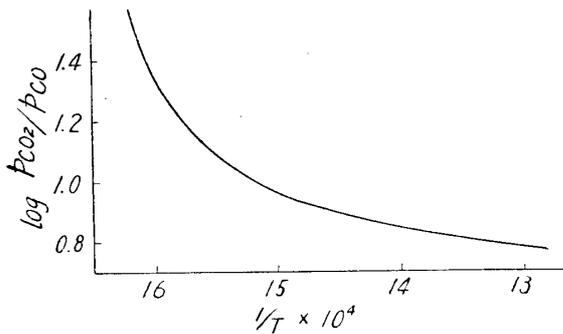
337°C以上に於て (a), (b)兩反應によつて呈する氣相の全壓を  $p_T$  とし, この中 (a)反應による CO<sub>2</sub> の分壓を  $p_a$ , (b)反應による CO<sub>2</sub> 及び CO の分壓の和を  $p_b$  とすれば

$$p_b = p_T - p_a$$

(b)反應による  $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$  は第1報に於て求められているので, これを  $K_b$  とすれば必然的に (b)



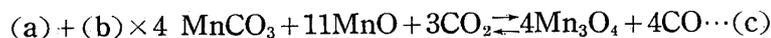
第6圖 標準遊離エネルギー變化  
(I)  $MnCO_3 = MnO + CO_2$   
(II)  $3MnO + CO_2 = Mn_3O_4 + CO$



第7圖 近似式(5)より計算せる  $\log p_{CO_2}/p_{CO}$  の値

茶褐色の  $Mn_3O_4$  の存在が認められた。爐冷後に呈する壓の一例として、 $386^\circ C$  に於ける實驗につき若干考察を行つてみる。實測により解離壓は  $461.5 \text{ mm}$  である故、(6)式により  $CO$  分壓は  $42.9 \text{ mm}$  となる。上述の如く  $337^\circ C$  以下のものは殆ど完全に室温まで逆反應が進行する故、此場合も (a) の逆反應は完全に進行し、(b) の逆反應は  $337^\circ C$  まで完全に進行するものと假定すれば  $CO$  分壓より換算して室温に於て呈すべき壓は  $388 \text{ mmHg}$  となる。又、冷却速度が速きに過ぎる爲、(b) の逆反應は全く進行しないと假定すれば、同様の計算により  $308 \text{ mmHg}$  となるべきである。實測結果は室温に於て  $339.6 \text{ mmHg}$  であつたから、此の冷却速度は上述の假定の中間に相當するものと思われ、(a) の逆反應が完全に進行してゐるものとすれば、(b) の逆反應は約 60% 進行している事になる。

以上述べ來つた如く  $337^\circ C$  以下では (a) 反應による 2 成分 3 相平衡系が成立し、それ以上では更に (b) 反應が同時に關與して 3 成分 4 相平衡が形成されているとする假定を以て實驗結果をよく説明出來た。以上の結果より分解溫度に於ける標準遊離エネルギー變化を計算すれば次の如くなる。 $397^\circ C$  に於て (1) 式より計算した (a) の  $CO_2$  分壓、及び (b) の平衡恒數より (a) による  $CO_2$  分壓は  $0.178$ 、(b) によるそれは  $0.717$  となつて、その比は 4 に極めて近い數となる故、此の溫度に於ては次の平衡式が成立していると見なす事が出来る。



従つて (3) 式及び (4) 式より

$$\Delta F^\circ_{379^\circ C} = \Delta F^\circ_{(a)397^\circ C} + 4\Delta F^\circ_{(b)397^\circ C} = 12.69 \text{ (Kcal)}$$

反應に對する  $CO_2$  分壓は

$$p_b \times \frac{K_b}{1+K_b}$$

$CO$  分壓は

$$p_b \times \frac{1}{1+K_b}$$

故に熱解離反應に於ける  $p_{CO_2}/p_{CO}$  の値は

$$p_{CO_2}/p_{CO} = p_T - \left( \frac{p_T - p_a}{p_T + K_b} \right) / \frac{p_T - p_a}{1 + K_b} \dots (5)$$

$p_T$ ,  $p_a$  及び  $K_b$  に夫々 (1), (2) 式及び第 1 報に於て求めた平衡恒數を代入して (4) 式の近似式を求めると

$$p_{CO_2}/p_{CO} = 318 \cdot T^{-1} + 0.373 + 0.376 T^{-6.310} \dots (6)$$

が得られる。第 7 圖には此關係を示した。又第 2 表には  $393^\circ C$  に於ける實驗のガス分析結果と、(5) 及び (6) 式による計算値と比較を示した。

第 2 表 ガス組成の一例 ( $393^\circ C$ )

	觀 測	計 算	
		eq. (5)	eq. (6)
$p_{CO_2}/p_{CO}$	9.05	9.11	9.15
$\log p_{CO_2}/p_{CO}$	0.957	0.960	0.961

$337^\circ C$  以下に於ける實驗後、爐冷して長時間放置すればいずれも室温に於ける解離壓に極めて近い値を呈するに至るのに對し、 $337^\circ C$  以上では然る事なく、然も實驗後灰綠色の試料中に

この値より平衡恒数  $K_{p,397^\circ\text{C}}$  を求めて、次の値が得られる。

$$K_{p,397^\circ\text{C}} = p^4_{\text{CO}}/p^3_{\text{CO}_2} = 7.21 \cdot 10^{-5}$$

## 6. 總括

炭酸満俺の解離壓を、水分及びそれに伴う  $\text{CO}_2$  の影響を完全に除去した靜的方法によつて測定し、解離平衡壓の溫度函數を表す實驗式として

$$337^\circ\text{C} > : \log D_p = -\frac{1,125}{T} + 0.930$$

$$337^\circ\text{C} < : \log D_p = -\frac{6,180}{T} + 9.21$$

を得た。

又、これより分解溫度を計算して  $397^\circ\text{C}$  を得た。

$337^\circ\text{C}$  以下に於る解離生成物は  $\text{MnO}$  及  $\text{CO}_2$  のみであるが、この溫度以上では  $\text{MnO}$  の還元性によつて  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  及び  $\text{CO}$  が副成される事を認め、數量的に證明し、 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$  を表す式を求め、その近似式として

$$\log p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} = 318T^{-1} + 0.373 + 0.376 \frac{6,310}{T} - 10$$

を得た。又分解溫度に於る各氣相の分壓の計算値より、反應に關與する分子數を求めて平衡式を決定し、この溫度に於る  $\Delta F^\circ$  の値として

$$\Delta F^\circ_{397^\circ\text{C}} = 12.69 \text{ (Kcal)}$$

を得た。