

(10) マンガン鉱石の加熱時における酸化鉄の挙動について

70286

室蘭工業大学 田中章彦 ○片山 博
工博 金森祥一

1. 緒言

著者らは内外産多種類のMn鉱石についてその加熱時の変化を測定し、介在成分の挙動および生成相を検討してきた。今回はそのうち酸化鉄の挙動とくにその主要生成相であるJacobsonite ($MnFe_2O_4$) の生成の機構、条件および速度を知るために試みた2,3の実験とその成果を報告する。

2. 実験方法

酸化鉄の挙動を知る目的をもって選定した天然産Mn鉱石について示差熱天秤によりその加熱変化を調べ、またX線回折によりその生成相を調べた。次に $MnFe_2O_4$ の生成反応を検討する目的をもって化学薬品より Mn/Fe の原子比が 1/2 になるように配合した [I] $MnO-Fe_2O_3$ 混合物、[II] $Mn_3O_4-Fe_3O_4$ 混合物 [III] $Mn_3O_4-Fe_2O_3$ 混合物を、[II], [III] は N_2 中、[III] は N_2 および空気中において加熱し、生成する相を X 線回折により調査し、さらに [III] については加熱前後の重量変化から $MnFe_2O_4$ の生成量を求め、反応の進行を追跡した。

3. 実験結果およびその検討

1) 天然産Mn鉱石の加熱変化について。この場合認められた最も顕著な酸化鉄の作用は $MnFe_2O_4$ の生成である。この生成開始温度は約 $1000^{\circ}C$ であり、生成量は高温ほど多い。しかし $1200^{\circ}C$ 付近になると他の介在成分の影響を受け、とくに SiO_2 含量の高い鉱石では生成する液相に溶解し消失する。

2) Jacobsonite の合成実験について。前記 [II], [III] の場合 $MnFe_2O_4-Fe_3O_4$ 系の固溶体が生じ、温度の上昇にしたがい $MnFe_2O_4$ の組成に近づく。[II] の場合はこれと平行して $3MnO+3Fe_2O_3=Mn_3O_4+2Fe_3O_4$ の副反応も起ると認められた。[III] の場合は低温から $MnFe_2O_4$ に近い組成の生成物が得られる。この場合 $MnFe_2O_4$ の N_2 および空気中における生成量の変化を図-1 に示す。図より $MnFe_2O_4$ の生成開始温度は N_2 中の場合は $700^{\circ}C$ 、空気中では $1000^{\circ}C$ よりわずかに低温であると認められる。また N_2 中では $1100^{\circ}C$ 、60 分の加熱により反応はほぼ完了するが、空気中では $1200^{\circ}C$ においても不十分である。さらに [III] について混合比を変化させた場合の生成率の変化は図-2 に示される。 Mn_3O_4 高配合の場合は $1100^{\circ}C$ にてほぼ反応は完了するが、 Fe_2O_3 が 50% を越すと生成率は急に低下する。

Mn鉱石は酸化鉄の他に多量の介在成分を含むので、以上の実験結果にもとづく $MnFe_2O_4$ の生成反応を単純に天然鉱石に適用、解釈することはできない。しかし天然鉱石は一般に Mn 含量が高く両酸化物がより密な接触状態にあると考えられるので、一般に本実験結果より $MnFe_2O_4$ の生成速度が早いと推定される。ただし $Mn_3O_4-Fe_3O_4$ 系状態図から考えると Mn 含量が高いため Mn_3O_4 の高い $MnFe_2O_4$ 固溶体の生成が推測される。

以上の結果について一部は最近発表された熱力学的データを基礎として検討、詳述する。

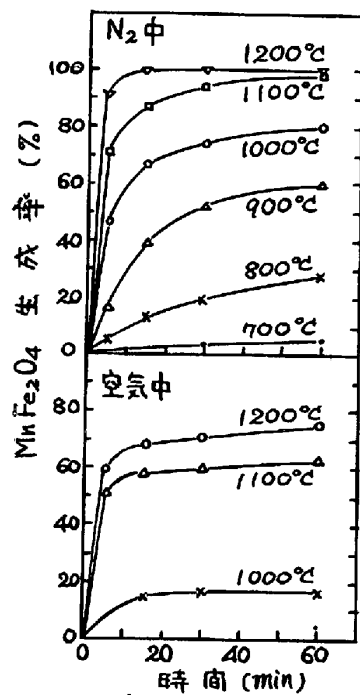


図-1. 温度による生成量の変化

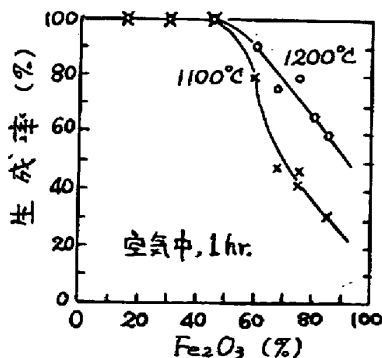


図-2 配合比による $MnFe_2O_4$ 生成量の変化