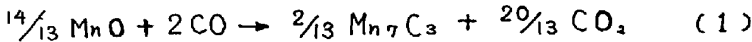


(22) MnO の炭素還元について

室蘭工大 ○田 中 章 彦 片 山 博

I. 緒言 マンガン鉱石は固体炭素と接触し加熱すると MnO までは比較的低温にて容易に還元する。しかしその後の還元についてはその機構も明確でなく、速度論的な研究も十分に行なわれていない。本報告は 2.3 の試験結果にもとづいて反応の進行機構を熱力学的に解明するとともに、Ar 気流中において行つた各条件の還元試験結果を反応進行速度の面から検討を加えたものである。

II 実験結果とその検討 先ず純 MnO タブレットの底面を黒鉛粉末と接触させ Ar 気流中にて加熱し還元せしめ、タブレット各位置の還元生成物とその濃度を調べた。その結果の一例を図. 1 に示す。これにより最終還元生成物は Mn_7C_3 であり、タブレット内部には微量の Mn_5C_2 を認めるが金属 Mn は全く検出されなかつた。また炭素と全然接触しないタブレット上面からも還元は進行し、かつ CO , CO_2 濃度の低いと推定される個所がより低温にて容易に還元することがわかつた。これらの事実、ならびに従来公表されている諸熱力学データによる計算の結果から、吾々はこの反応が次の 2 式の循環反応によるものであると推定した。



次に純 MnO と黒鉛の粉末を緻密に混合し、Ar 気流中にて加熱還元しその間の重量変化を連続秤量した。これより計算した酸素除去率を時間に対してプロットすると図. 2 になる。なお、予備試験の結果より黒鉛配合量は 25%、Ar 流量は 550 ml./min. とした。この還元曲線は図中鎖線にて示すように、酸素除去率約 10%、70% を境界として、その前後に傾向の差が見られ I, II, III の各期に分れる。第 I 期は試料の急熱による熱的、化学的不平衡が影響している期間であり、

実験条件により左右される。第 II 期は反応が定速度にて進行する。これはルツボ壁にかこまれた試料表面の空間部に雰囲気ガスが停滞し、これが境界層として働かきこの層内の CO 分子の拡散が律速となつたものと思われる。第 III 期の反応速度は粒子内の反応界面の縮小速度に比例し、いわゆる Mc Kewan の速度式に合致した。したがつてこの期の律速因子は界面反応にあることが推定された。こ

ころみにこれより計算した活性化エネルギーは約 64 Kcal. であり、この数値はやや低いが生反応 (2) のカーボンソリュージョン反応の値に近い。

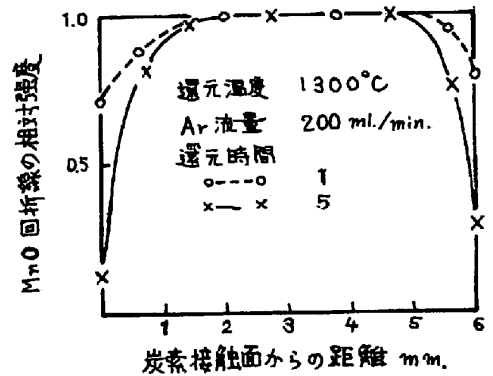


図. 1 MnO の還元タブレットの各切断面における残留 MnO の X 線回折線の相対強度

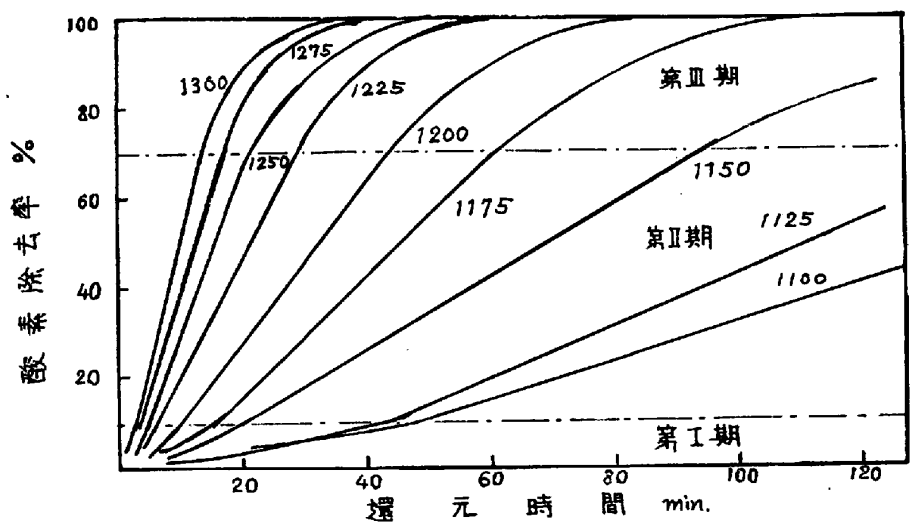


図. 2 MnO の炭素還元曲線