

(151) MnO<sub>x</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>(-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)融体中マンガンの酸化還元平衡

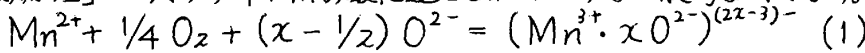
東京大学工学部

田村 庸 (現 日立金属)  
中村 成子 ○佐野 信雄

[緒言] フェロマンガンの製造のために事前処理した焼結鉄中のマンガンはMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とMnOとして存在するが、MnOの割合が大きいほど還元剤の使用量が少なくて済み有利である。そこで、本研究ではフェロマンガンの製造時に伴うスラグを模擬したMnO<sub>x</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>(-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)系のスラグのマンガンのRedox的挙動を中心とした化学的性質を明らかにしようとした。

[実験] 試料3gを白金るつぼに入れ、タンマン炉で1400°C、空気雰囲気下で2時間溶融平衡させた。酸素分圧依存性の実験はArとO<sub>2</sub>の混合ガスで酸素分圧を制御した。

[実験原理] スラグ中Mnの酸化還元を次のような一般的な式で示す。



温度、P<sub>O<sub>2</sub></sub>一定とし、スラグ組成によって活量係数が変化しなければ、

$$\log (\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{2+}) = (x - \frac{1}{2}) \log a_{\text{O}^{2-}} + C_1 \quad (2)$$

温度、組成を一定とすれば、

$$\log (\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{2+}) = \frac{1}{4} \log P_{\text{O}_2} + C_2 \quad (3)$$

また(1)式のエンタルピー変化をΔH°とすれば

$$\partial \ln (\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{2+}) / \partial (1/T) = -\Delta H^\circ / R + C_3 \quad (4)$$

となる。そこで本研究では、組成、酸素分圧、温度をそれぞれ変えたとき、Mnの2価-3価の割合がどう変化するかを調べた。

[結果および考察] ① スラグの塩基度を変えるために、Mn<sup>2+</sup>+Mn<sup>3+</sup>を一定(31wt%)とし、CaO/SiO<sub>2</sub>を変化させた。次に、CaO/SiO<sub>2</sub> = 1に固定し、MnOを変化させた。その結果、CaO、MnO濃度が大きくなるとともにMn<sup>3+</sup>の割合が大きくなった。このことはCaO、MnOが塩基性酸化物であることを考えれば、(1)式が妥当で、x > 1/2であることを示している。ここでMnOの塩基性酸化物としての強度を評価するためにwt% MnOのwt% CaO等量を考える。これをyとし、新たに塩基度の尺度として(y MnO + CaO) / SiO<sub>2</sub>を考え、前述の2つのグラフがうまくまとまるようにyを求めると、y = 0.4 ± 0.1となった。この結果をFig. 1に示す。ただし、このyの値は本系の全組成にわたって有効であるかどうかは不明である。

② 酸素分圧依存性の実験結果をFig. 2に示す。グラフよりlog (Mn<sup>3+</sup> / Mn<sup>2+</sup>) = 0.18 log P<sub>O<sub>2</sub></sub> - 0.74を得た。これは(3)式から予測される傾き0.25とはほぼ一致する。

③ 温度依存性の実験結果から、ΔH° = -9.15 (kcal/mol)を得た。この値は、マンガンの濃度、スラグ系、温度が異なるにもかかわらず、JohnstonのNa<sub>2</sub>O · 2 SiO<sub>2</sub>系の結果<sup>1)</sup>より計算したΔH° = -11.4 (kcal/mol)とよく一致している。

④ 現場高炭フェロマンガンスラグは約7%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するので、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加の影響を12%まで調べた結果、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の増加とともにMn<sup>3+</sup> / Mn<sup>2+</sup>の値は一様に増加した。

⑤ 現場スラグ (Mn 33%, SiO<sub>2</sub> 25.5%, CaO 10.6%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.4%, MgO 2.4%)を空气中1400°Cで再溶解したところMn<sup>3+</sup> / Mn<sup>2+</sup> = 0.056が得られた。

[参考文献] 1) W. D. JOHNSTON: J. Am. Ceram. Soc., 1964, 47, 198

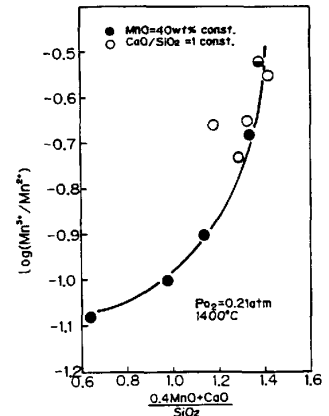


Fig. 1. Basicity dependence of Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> ratio.

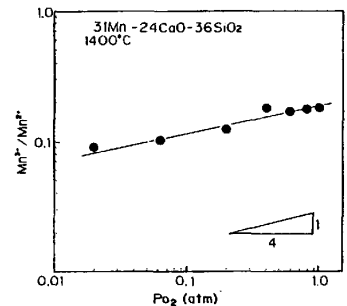


Fig. 2. Oxygen partial pressure dependence of Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> ratio.