

論文

Mn₂O-CaO-SiO₂-Al₂O₃ 融体中マンガンの
酸化還元平衡田村 庸*・中村 成子*²・佐野 信雄*³Oxidation-Reduction Equilibria of Manganese in Mn₂O-CaO-SiO₂-Al₂O₃
Melts

Yasushi TAMURA, Shigeko NAKAMURA and Nobuo SANO

Synopsis :

The redox equilibrium between Mn³⁺ and Mn²⁺ in Mn₂O-CaO-SiO₂-Al₂O₃ melts at temperatures ranging from 1 245 to 1 450°C was investigated as a function of composition, oxygen partial pressure close to that of air.

In the composition range studied, the concentration ratio (%Mn³⁺)/(%Mn²⁺) increased with an increase in basicity and in MnO content. As a result, Mn₂O₃ is inferred to behave as an oxoacid ion such as MnO_x^{(2x-3)-} in slag melts. The above mentioned ratio increased proportionally to the approximate fourth root of oxygen partial pressure, as predicted theoretically. The enthalpy change of oxidation of Mn²⁺ to Mn³⁺ was found to be -9 150 cal/mol Mn²⁺.

In the light of these findings, Mn³⁺ content in sintered manganese ores and slags for ferromanganese production was discussed in terms of equilibration with the environment.

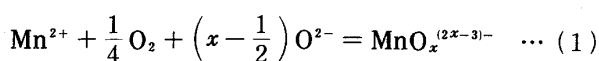
Key words : manganese ; slags ; oxidation-reduction ; basicity.

1. 緒 言

電気炉による高炭フェロマンガンの生産の際は事前に鉱石の焼結が行われる。この場合鉱石中の MnO₂ は Mn₃O₄ または MnO に熱分解するが (Table 1) このうち MnO の割合が大きいほど後工程における還元剤の使用量が少なく経済的に有利と言える。そこで本研究ではフェロマンガ製造時の熔融鉱石相を模擬した Mn₂O-CaO-SiO₂-Al₂O₃ シスラグにおける 2 価および 3 価のマンガニオンの酸化還元平衡をスラグ組成, 温度, 酸素分圧を変えて調査し本系スラグの化学的性質を明らかにすることを目的とした。

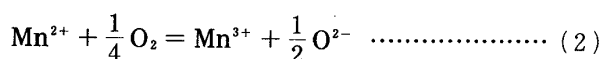
2. 実験原理

熔融酸化物中マンガンの酸化還元反応は (1) 式のよう一般式で表される。



ここで MnO_x^{(2x-3)-} イオンは x が正の整数の場合は

Mn³⁺ と O²⁻ の錯イオンを表すが x が負の場合は (1) 式は (2) 式に単純化される。



化学分析では Mn³⁺ のイオン種による区別は不可能なので [%MnO_x^{(2x-3)-}] を (%Mn³⁺) で代用すると

$$\log \frac{(\% \text{Mn}^{3+})}{(\% \text{Mn}^{2+})} = \left(x - \frac{1}{2}\right) \log a_{\text{O}^{2-}} + \frac{1}{4} \log P_{\text{O}_2} + \log \frac{f_{\text{Mn}^{2+}}}{f_{\text{MnO}_x^{(2x-3)-}}} + C \quad \dots (3)$$

(1) 式から温度一定では (%Mn³⁺)/(%Mn²⁺) は (3) 式で表される。ここで C は (1) 式の平衡定数を含む一定値である。(3) 式によれば $x \geq 1$ で Mn³⁺ が錯イオンを形成している場合 (%Mn³⁺)/(%Mn²⁺) の値は log $a_{\text{O}^{2-}}$ すなわちスラグの塩基度が大きいほど大きく, また P_{O_2} の 1/4 乗に比例して増大する。Mn³⁺ が陽イオンとして存在する (2) 式の場合には (3) 式は (4) 式のように変形される。

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 2 月 4 日受付 (Received Feb. 4, 1987)

* 東京大学工学部 (現: 日立金属(株)) (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Hitachi Metals Ltd.)

*² 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

*³ 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku, Tokyo 113)

$$\log \frac{(\% \text{Mn}^{3+})}{(\% \text{Mn}^{2+})} = \left(x - \frac{1}{2}\right) \log a_{\text{O}_2} + \frac{1}{4} \log P_{\text{O}_2} + \log \frac{f_{\text{Mn}^{2+}}}{f_{\text{Mn}^{3+}}} + C' \quad (4)$$

(C' は定数)

ここでは(3)式とは逆に $(\% \text{Mn}^{3+})/(\% \text{Mn}^{2+})$ は塩基度が大きくなるほど小さくなるが酸素分圧依存性是不変である。

以上をまとめれば(1)式と(2)式を組み合わせで導出される(5)式から明らかように

$$\text{Mn}^{3+} + x\text{O}^{2-} = \text{MnO}_x^{(2x-3)-} \quad (5)$$

3価のマンガンイオンは $a_{\text{O}^{2-}}$ が大きいほどすなわち塩基性スラグほど Mn^{3+} に対し陰イオン $\text{MnO}_x^{(2x-3)-}$ が優勢で酸性スラグでは逆に陽イオンの Mn^{3+} として存在することを意味しており、これは Mn_2O_3 が両性酸化物であることを反映したものである。本研究で $(\% \text{Mn}^{3+})/(\% \text{Mn}^{2+})$ のスラグ組成依存性を調べようとするのはこのような挙動を明らかにするためである。

(1)の反応平衡の温度依存性は

$$\frac{\partial \log (\% \text{Mn}^{3+})/(\% \text{Mn}^{2+})}{\partial (1/T)} = \frac{-\Delta H^\circ}{2.303R} + C'' \quad (6)$$

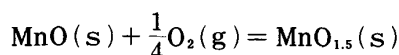
(C'' は定数)

で表されるので、 ΔH° は温度を変えた測定結果から計算できる。ただしこの値は(7)式のように(8)式の $\Delta H^\circ = -22690 \text{ cal/mol}$ に MnO , $\text{MnO}_{1.5}$ のスラグへの $\Delta \bar{H}_{\text{MnO}}$, $\Delta \bar{H}_{\text{MnO}_{1.5}}$ 溶解熱を含んだものである。

$$\Delta H^\circ = -22690 + \Delta \bar{H}_{\text{MnO}} - \Delta \bar{H}_{\text{MnO}_{1.5}} \quad (7)$$

ここで(7)式は溶解熱の理解のしやすさのためにスラグの分子論的考えに立脚している。

実験の酸素分圧の設定は以下の計算によつた。固体 Mn_2O_3 の MnO への解離酸素分圧は(8)式に従つて



$$\Delta G^\circ = -22690 + 12.68 T \text{ cal/mol} \quad (8)^{11)}$$

1400°C で $P_{\text{O}_2} = 0.167 \text{ atm}$ と計算される。したがつて本実験の酸素分圧は $a_{\text{MnO}}/a_{\text{MnO}_{1.5}} = 1$ から大きく偏らないように、すなわち Mn^{3+} , Mn^{2+} の存在量が一方に偏らず精度のよい $(\% \text{Mn}^{3+})/(\% \text{Mn}^{2+})$ が実験的に得られるように空気ないしそれに近いものを選んだ。

3. 実験方法

試薬(マンガン源としては MnO_2 を用いた)から合成したスラグ 3 g を入れた白金るつば(径 20 mm, 高さ 25 mm)を白金線で吊しタンマン炉内、空気雰囲気下であらかじめ平衡到達に十分な 2 h, 所定温度(1250—

1450±1°C)に保持した後、試料を急冷して化学分析に供した。酸素分圧依存性を調べる実験では Ar-O₂ 混合ガスをそれぞれ流量制御して用いた。スラグの分析方法としてはいずれの成分も通常の湿式分析法を用いた。すなわち $(\% \text{Mn}^{3+})$ の分析は一定量の Fe^{2+} を加えた脱酸素塩酸溶液中にアルゴン気流下で試料を溶解して Fe^{2+} により Mn^{3+} を Mn^{2+} に還元し、残留した Fe^{2+} を O-フェナントロリン吸光光度法で求めた。 $(\% \text{Mn}^{2+})$ は別にしゅう酸ナトリウム滴定法で求めた全 $(\% \text{Mn})$ から $(\% \text{Mn}^{3+})$ を差し引いて算出した。 $(\% \text{SiO}_2)$ の定量は重量法、 $(\% \text{CaO})$ は過マンガン酸カリウム滴定法、 $(\% \text{Al}_2\text{O}_3)$ は $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ として Mn と分離後 EDTA 滴定法によつた。なお本論文での中のスラグ中各成分はすべて重量パーセントで表示した。

4. 実験結果および考察

4.1 スラグ組成依存性

Fig. 1 に MnO-CaO-SiO_2 系状態図の 1400°C における液相線²⁾を示す。本研究ではこの温度の均一液相組成範囲内をできるだけ広範に網羅するようにしてスラグの組成を変動させた。まずスラグの塩基度の影響を調べるために空气中 1400°C で $(\% \text{Mn}_2\text{O})$ [全 $(\% \text{Mn}) \times \{(M_{\text{Mn}} + M_{\text{O}})/M_{\text{Mn}}\} = \text{全}(\% \text{Mn}) \times (71/55)$ と定義する(M は原子量)]を 20% および 40% と一定にして $(\% \text{CaO})/(\% \text{SiO}_2)$ を変えたときの $(\% \text{Mn}^{3+})/(\% \text{Mn}^{2+})$ の変化を Fig. 2 に示す。

つぎに $(\% \text{CaO})/(\% \text{SiO}_2) \approx 1$ に保ちながら $(\% \text{MnO})$ を 15% から 30% に変えたときの結果を Fig. 3 に示す。 $(\% \text{CaO})/(\% \text{SiO}_2)$, $(\% \text{MnO})$ とともにこれらが大きいほど、 $(\% \text{Mn}^{3+})/(\% \text{Mn}^{2+})$ は増加することから本組成範囲内における Mn^{3+} と Mn^{2+} の平衡は(2)式で

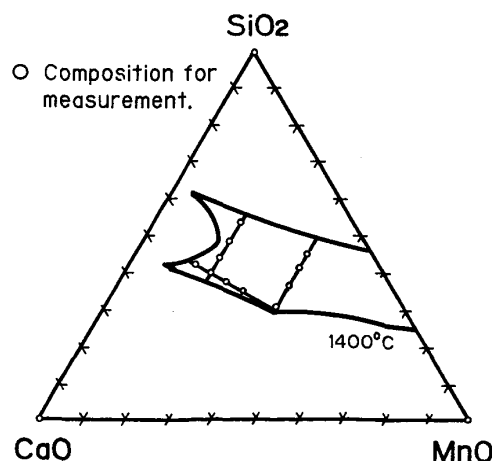


Fig. 1. Liquidus of the CaO-MnO-SiO₂ system at 1400°C.

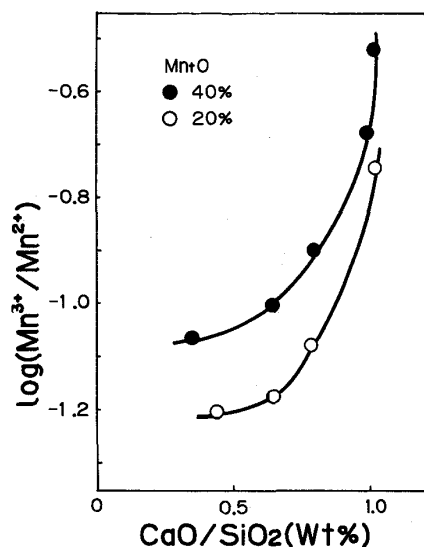


Fig. 2. $\log (\% \text{Mn}^{3+}) / (\% \text{Mn}^{2+})$ for CaO-MnO-SiO₂ melts as a function of CaO/SiO₂ in air at 1400°C.

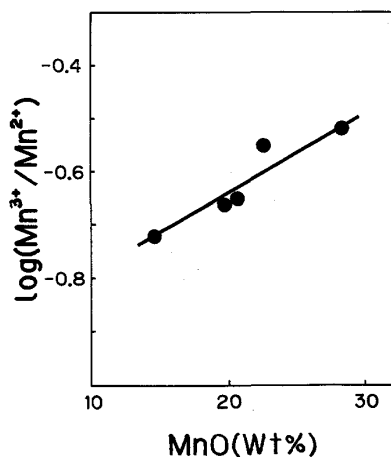


Fig. 3. Dependence of $\log (\% \text{Mn}^{3+}) / (\% \text{Mn}^{2+})$ on MnO content in air at 1400°C.

はなくて(1)式で表されることがわかる。すなわちこれから Mn_2O_3 が酸性酸化物、 MnO が塩基性酸化物の挙動をすることが示唆される。同様の組成および温度依存性がアルカリほう酸塩について PAUL ら³⁾により見出されており、アルカリ酸化物濃度が増大するほど $(\% \text{Mn}^{3+}) / (\% \text{Mn}^{2+})$ は大きくなる。これらの結果をすべて $[0.55(\% \text{MnO}) + (\% \text{CaO})] / (\% \text{SiO}_2)$ を塩基度の指標として横軸にとりプロットしたのが Fig. 4 である。ここで指標中の 0.55 という数値は一本の曲線に近似したとき各点のばらつきが最小になるように試行錯誤の結果求めたもので、この組成範囲内では MnO の塩基性酸化物としての CaO 当量は重量パーセント基準で 0.55 ± 0.05 であることを意味している。りんの分配平衡を調

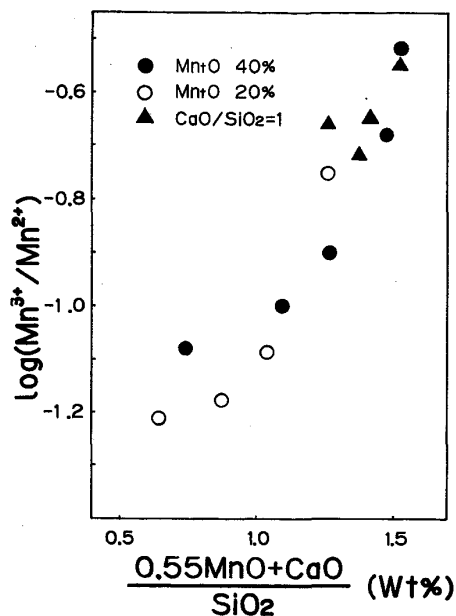


Fig. 4. Variation of $\log (\% \text{Mn}^{3+}) / (\% \text{Mn}^{2+})$ with $(0.55\text{MnO} + \text{CaO}) / \text{SiO}_2$ on wt% bases as a measure of basicity for melts equilibrated with air at 1400°C.

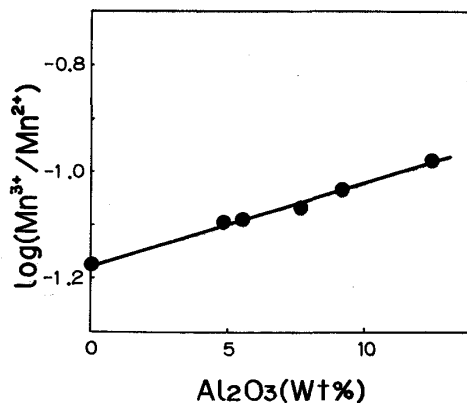


Fig. 5. Effect of addition of Al_2O_3 to CaO-MnO-SiO₂ melts on the ratio $(\% \text{Mn}^{3+}) / (\% \text{Mn}^{2+})$ with $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.6$ and $(\% \text{MnO})=20$.

べた水渡ら⁴⁾によればこの値は 0.6, 同じく TURKDOĞAN ら⁵⁾によれば 0.47 であり本研究の結果と系は異なるものの比較的よく一致する。しかしこのような当量は決して普遍的なものではなく限られた系の限られた組成範囲内のみ適用されることに注意しなければならない。

つぎに $(\% \text{MnO})=20$, $(\% \text{CaO}) / (\% \text{SiO}_2)=0.6$ にして Al_2O_3 を添加した場合の結果を Fig. 5 に示す。 $(\% \text{Mn}^{3+}) / (\% \text{Mn}^{2+})$ が Al_2O_3 添加量の増大とともに増加することから、この組成範囲では Al_2O_3 が塩基性酸化物として働いていることがわかる。同じ傾向は Fig. 6 に示すように $(\% \text{CaO}) / (\% \text{SiO}_2) < 1$ の全範囲にわたつ

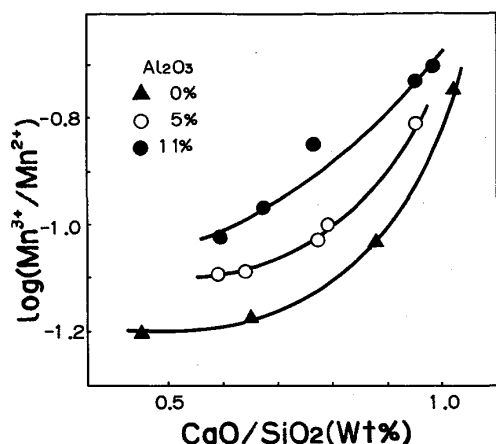


Fig. 6. $\log (\% \text{Mn}^{3+}) / (\% \text{Mn}^{2+})$ vs. CaO/SiO_2 with Al_2O_3 content as a parameter for the $\text{CaO-Mn}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system in air at 1400°C .

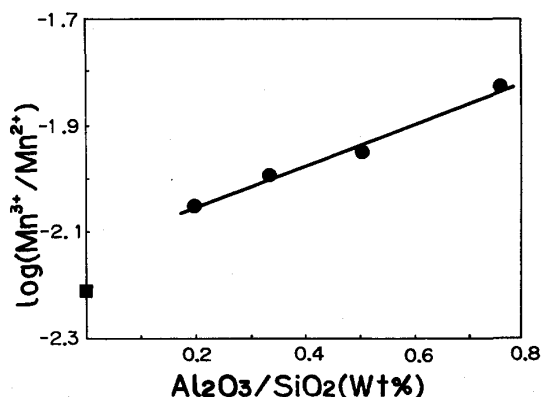


Fig. 7. $\log (\% \text{Mn}^{3+}) / (\% \text{Mn}^{2+})$ for the $\text{Mn}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ melts equilibrated with air at 1400°C .

て見られた。Fig. 6 の結果を $[(\% \text{CaO}) + (\% \text{Al}_2\text{O}_3)] / (\% \text{SiO}_2)$ を横軸にしてプロットし直すと一本の曲線上にのることから、 Al_2O_3 が重量パーセント基準で CaO と同じ強さの塩基性を示すように見られるが、これは次に述べる $\text{Mn}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の結果とは非常に相違がある。

マンガン焼結鉱の模擬系の一つとして $\text{Mn}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系について $(\% \text{Mn}_2\text{O})$ を Fig. 1 と同様に 40% と一定のまま Al_2O_3 と SiO_2 を置換して同様の測定を行つた。その結果を Fig. 7 に示す。 $(\% \text{Al}_2\text{O}_3) / (\% \text{SiO}_2)$ を増加すると $(\% \text{Mn}^{3+}) / (\% \text{Mn}^{2+})$ が増加することから Al_2O_3 の方が SiO_2 よりも相対的により塩基性の氧化物であることがわかる。 $(\% \text{Mn}^{3+}) / (\% \text{Mn}^{2+})$ の絶対値は $\text{Mn}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 系に比べて約一桁も小さい。これは一般的に CaO が Al_2O_3 に比べてはるかに塩基性であることに起因している。Fig. 7 の縦軸上に 58%

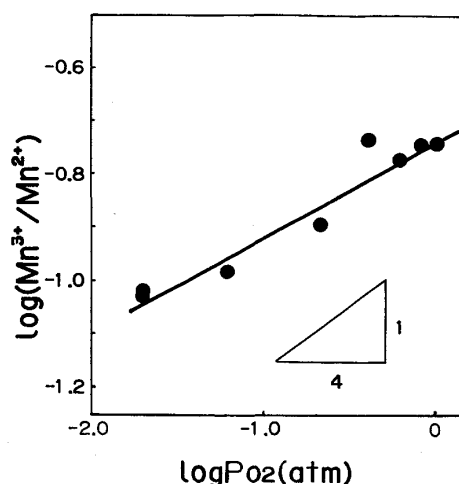


Fig. 8. Dependence of the ratio $(\% \text{Mn}^{3+}) / (\% \text{Mn}^{2+})$ on partial pressure of oxygen for the melts containing 24% CaO -36% SiO_2 -40% Mn_2O at 1400°C .

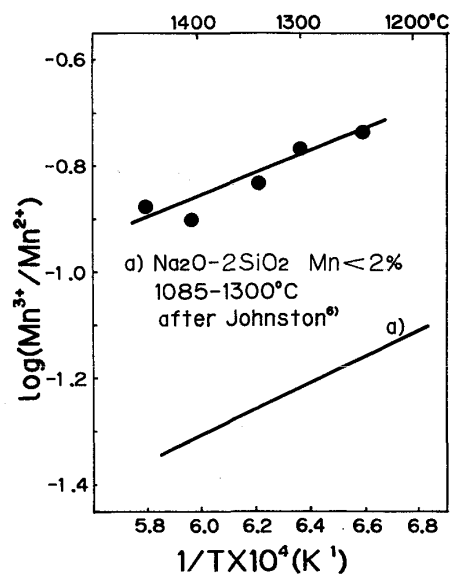


Fig. 9. Dependence of the ratio $(\% \text{Mn}^{3+}) / (\% \text{Mn}^{2+})$ on temperature for the same melts as in Fig. 8 equilibrated with air.

$\text{Mn}_2\text{O-SiO}_2$ 二元系 (SiO_2 飽和) の値を示した。この値は外挿線の切片の値よりも $(\% \text{Mn}_2\text{O})$ が多いにもかかわらずやや小さい。これは Fig. 7 のプロットすべてが必ずしも直線で表示できないことによるとと思われるが $(\% \text{Al}_2\text{O}_3) < 10$ の範囲が溶融域外になるために測定できないので確かめられなかった。

4.2 酸素分圧依存性

Fig. 8 は組成を $(\% \text{Mn}_2\text{O}) = 40$, $(\% \text{CaO}) = 24$, $(\% \text{SiO}_2) = 36$ と一定にして 1400°C において酸素分圧を変えたときの結果である。プロットを直線回帰すると (9)

Table 1. Composition of sintered manganese ore and slags for ferromanganese production (wt%).

	Mn ³⁺	Total Mn	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe
Sintered manganese ore	27.8	55.9	2.0	0.43	6.03	6.84	3.83
Slag (high carbon ferromanganese)	0.0005	35.3	10.6	2.36	7.35	25.5	—
Slag (medium carbon ferromanganese)	0.179	23.5	30.8	1.39	3.22	29.5	—

式が得られその勾配 0.19 は (3) 式から予測される勾配 0.25 に近い。

$$\log \frac{(\% \text{Mn}^{3+})}{(\% \text{Mn}^{2+})} = 0.19 \cdot \log P_{\text{O}_2} - 0.73 \quad \dots\dots\dots (9)$$

4.3 温度依存性

Fig. 8 と同じ組成のスラグについて空气中で 1245-1450°C の範囲で温度を変えたときの結果を Fig. 9 に示す。(6) 式に従って直線の勾配から $\Delta H^\circ = -9150$ cal/mol が得られた。同図には $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ ($\text{Mn} < 2\%$) 系 1085-1300°C の温度範囲で得られた JOHNSTON⁶⁾ の結果を温度を外挿して併示した。彼の得た $\Delta H^\circ = -13700$ cal/mol は本研究と系、温度範囲、マンガンの濃度が異なることを考えれば上記の実測値とよく一致していると言えよう。同様の温度および組成依存性がアルカリほう酸塩について PAUL ら³⁾より見出されている。

5. 現場スラグとの比較

最後に高炭フェロマンガ製造用焼結鉱中の $(\% \text{Mn}^{3+})/(\% \text{Mn}^{2+})$ を測定したところ、Table 1 に示すようにその値は 0.99 となった。この値は空气中の合成スラグの値よりもかなり大きい。ただし合成スラグの測定ではスラグを熔融させるために $(\% \text{Mn}_2\text{O})$ は焼結鉱よりもかなり小さい。その理由はおそらく焼結鉱の MnO_2 または Mn_2O_3 の分解の遅滞によるものであろう。

同様に高炭および中炭フェロマンガスラグ中の $(\% \text{Mn}^{3+})/(\% \text{Mn}^{2+})$ の測定結果を Table 1 に併記した。高炭の場合は強い還元条件下におかれるため $(\% \text{Mn}^{3+})$ はほとんど含まれない。このスラグを 1400°C 空气中で平衡処理したところ $(\% \text{Mn}^{3+})/(\% \text{Mn}^{2+}) = 0.056$ が得られた。この値を使つて実際の操作条件である $P_{\text{CO}} = 1$ atm, C 共存下の $P_{\text{O}_2} = 7.38 \times 10^{-17}$ atm における $(\% \text{Mn}^{3+})$ を (3) 式に基づき推定すると $(\% \text{Mn}^{3+})/(\% \text{Mn}^{2+}) = 7.7 \times 10^{-6}$ ($\% \text{Mn}^{3+} = 0.00027$) となり Table 1 の実測値 0.0005% とよく一致する。

一方中炭フェロクロムの場合は $(\% \text{Mn}^{3+})/(\% \text{Mn}^{2+}) = 0.077$ で (8) 式をそのまま適用してその製造時の酸素

分圧を推算すると 2.31×10^{-8} atm (1400°C) となる。この条件下で平衡するフェロマンガ中の炭素活量は 5.65×10^{-5} (ただし $P_{\text{CO}} = 1$ atm と仮定) と計算され Fe-Mn-C 合金の炭素活量係数 $\gamma_{\text{C}}^{7)}$ をフェロマンガ組成まで外挿して得た 0.19 を使うと平衡炭素濃度は 0.14% となり実際の合金中の濃度 1-2% よりはるかに低い。これは中炭フェロクロムの生産時には $(\% \text{Mn}^{3+})$ の濃度が平衡値よりもかなり大きくスラグが過酸化されていることを意味している。

6. 結 言

フェロマンガ製造用焼結鉱および同製造時に発生するスラグの組成に相当する $\text{Mn}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系融体についての Mn^{3+} と Mn^{2+} の酸化還元平衡を調べ次のような結論を得た。

1) $(\% \text{CaO})/(\% \text{SiO}_2)$, $(\% \text{Mn}_2\text{O})$ を増大すると本研究で対象にした組成範囲では $(\% \text{Mn}^{3+})/(\% \text{Mn}^{2+})$ が増大したことから Mn^{3+} はオキソ酸イオンとして存在すると推測される。

2) $(\% \text{Mn}^{3+})/(\% \text{Mn}^{2+})$ の酸素分圧依存性としてこれが予測どおり $P_{\text{O}_2}^{1/4}$ にほぼ比例することがわかった。

3) 同様に一つの組成を代表として温度依存性を測定し $\Delta H^\circ = -9150$ cal/mol を得た。この値は珪酸ナトリウムについて測定した文献値と比較的よく一致した。

本研究の遂行にあたって種々の助言をいただいた日本鋼管(株)山岸一雄氏に厚く感謝する。

文 献

- 1) E. T. TURKDOGAN: Physical chemistry of high temperature technology (1980), p. 15 [Academic Press]
- 2) F. P. GLASSER: J. Am. Ceram. Soc., 4 (1962), p. 242
- 3) A. PAUL and D. LAHIRI: Am. Ceram. Soc., 49 (1966), p. 565
- 4) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 198
- 5) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron Steel Inst., 75 (1953), p. 398
- 6) W. D. JOHNSTON: J. Am. Ceram. Soc., 47 (1964), p. 198
- 7) M. OHTANI: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. Ser. A, 9 (1957), p. 423