

## 各種マンガン鉱石の加熱変化について : とくに共存成分の挙動

その他（別言語等）のタイトル	Consideration on Thermal Decomposition of Manganese Ores : Concerning Behavior of Co-existential Constituents of Manganese Ore
著者	田中 章彦, 片山 博, 金森 祥一
雑誌名	室蘭工業大学研究報告. 理工編
巻	6
号	3
ページ	975-989
発行年	1969-07-15
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3477">http://hdl.handle.net/10258/3477</a>

# 各種マンガン鉱石の加熱変化について

— とくに共存成分の挙動 —

田中章彦・片山 博・金森祥一

Consideration on Thermal Decomposition of Manganese Ores  
— Concerning Behavior of Co-existential Constituents of Manganese Ore —

Akihiko Tanaka, Hiroshi G. Katayama and Yoshikazu Kanamori

## Abstract

We investigated the thermal decomposition of various manganese ores by differential thermal analysis and thermal balance analysis and examined the various mineral phases formed on heating by X-ray diffraction.

The results are as follows:

1) A thermodynamic consideration was made on the thermal decomposition of  $\text{MnO}_2$  by reviewing related references published by some authors and we obtained information of reasonable value concerning decomposition temperature of  $\text{MnO}_2$ .

2)  $\text{MnO}_2$  or  $\text{MnCO}_3$  contained in natural ores decomposes at a higher decomposition temperature than in the chemicals produced artificially.

3) On heating, manganese ores decompose at various temperature, depending on their mineral composition and their physical properties, such as the degree of crystallization and particle sizes.

4) When a considerable amount of  $\text{CaO}$  is contained in the ores, depending on its content, either  $\text{CaMnO}_3$  or  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  is formed at a high temperature. Furthermore, when the ratio of  $\text{CaO}$  to  $\text{MnO}_2$  is approximately 1:10, a different type of calcium manganite, which has the chemical composition approximated to formula  $2\text{CaMnO}_3 \cdot 5\text{Mn}_2\text{O}_3$ , is formed at about  $1,000^\circ\text{C}$ .

5)  $\text{SiO}_2$  is soluble in  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  at a high temperature. This solid solution is stable and is not decomposed until over a temperature of  $1,100^\circ\text{C}$  whereas  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  is easily decomposed below  $1,000^\circ\text{C}$ . The ores with a high content of  $\text{SiO}_2$  begin to soften at about  $1,100^\circ\text{C}$  and melt at around  $1,200^\circ\text{C}$ .

6) Iron oxide reacts with manganese oxide to form  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

## I. 緒 言

従来、フェロマンガンの製造においては原料鉱石はほとんど予備処理することなく製錬炉に直装されていたが、近年、整粒、造粒、焼結、予熱および予還元等の予備処理が国の内外を問わず盛んに行なわれるようになってきた<sup>1~11)</sup>。これらの目的とするところは安価な粉鉱の利用、炉況の安定化、電力原単位の低下、Mnの揮散ロスの減少およびダストによる大気汚染の防止等であり、それぞれ相当の成果が得られているようである。

現在使用されているマンガン鉱石は酸化鉱、けい酸塩鉱、炭酸塩鉱に大別され、その組成、酸化度、結晶性も多種多様にわたっている。したがって原鉱石を加熱するとその銘柄ごとに異なった変化を示し、とくに高温では構成成分間に相互反応が起り複酸化物が生成するなど一般にその経過はきわめて複雑である。これらの諸変化を調べることは上記の予備処理に対して有用な基礎知識を提供するものであり、これまでも2, 3の研究が行なわれている<sup>12)~14)</sup>。しかし従来の研究は主としてマンガン鉱石の熱分解、物理的諸性質の変化およびCOによる還元特性等を比較的低温域において検討したものであり、1,000°C以上の高温域にはあまり触れられていない。

著者らはフェロマンガン製造の基礎反応について総合的に研究することを計画し、いろいろな角度から一連の実験を進めている。その一部としてまず内外産の各種マンガン鉱石について、1,200°Cまでの高温加熱時に起る諸変化ならびに生成相を検討してみた。これは単に鉱石の予備加熱、予備還元の情報となるばかりでなく、溶鉱炉、電気炉内の諸反応を解明する上に基礎的な重要な知識を得るものと考えたからである。一般にマンガン鉱石を高温に加熱した際得られる生成相は組成的に複雑かつ不安定で同定のきわめて困難なものも多く、得られた結果はかならずしも満足すべきものとはいえず最終的な決定を今後に残している点も少なくないが、以下現在までの測定結果を報告し、これについて簡単な考察を試みることにする。

## II. 実験試料および方法

### 1. 試 料

本実験に供したマンガン鉱石は合計12銘柄16種である。これらを酸化マンガン系、けい酸マンガン系、炭酸マンガン系に大別し、それぞれの化学組成を示すと表-1となる。

なお、この他に比較考察するために、特級試薬の $MnO_2$ 、 $MnCO_3$ ならびに他の2, 3の合成物も同一条件において試験した。

本研究の目的の上から、上記の試料の化学組成は必ずしもその銘柄を代表するものでなく、とくに高品位のもの、特定の成分を多く含むもの等、必要に応じて多量の鉱石塊中から意識的に選びとったものもある。このような試料には表中とくに\*印を付して示した。

なお、表中にはとくに示さなかったが、これらの試料中でPの高いものはインド鉱(0.161%)、ブラジル(0.091%)、ガボン(0.085%)、渡島(0.072%)であり、Sについては石崎鉱が2.54%ととくに高い値を示した。

### 2. 実験方法

試料加熱間の熱変化および重量変化について示差熱天秤により同時測定を行なった。試料採取量は約0.6g、加熱速度はすべて4°C/minであり、示差熱分析の標準物質としては $\alpha-Al_2O_3$ を用いた。

表一 供試マンガン鉱石の化学組成

銘柄	略記号	化 学 組 成 (%)						
		T. Mn	MnO <sub>2</sub>	T. Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
南阿 I*	SA-I	59.31	92.09	0.24	0.22	0.34	0.08	0.13
” II	SA-II	56.85	83.87	0.79	0.46	0.31	tr.	0.15
ガボン	G	52.64	78.92	2.68	2.33	5.36	0.16	0.18
比島 I*	P-I	55.95	78.24	1.01	0.12	0.27	5.67	0.15
” II*	P-II	52.89	74.91	0.55	0.17	0.17	10.82	0.52
” III	P-III	43.96	57.14	12.47	4.45	3.30	3.77	0.24
ブラジル	B	47.62	70.53	5.84	3.36	5.04	tr.	tr.
インド	IN	31.12	44.92	17.02	9.43	6.53	1.31	0.26
タイ	TH	31.91	46.56	2.71	31.90	3.88	tr.	tr.
野田玉川*	N	41.76	—	5.02	19.72	1.78	1.11	2.59
田老*	TA	36.01	—	15.15	26.53	1.59	0.84	1.24
渡島	OS	27.80	27.22	12.92	13.24	2.25	4.58	2.61
八雲(塊)*	Y-H	42.49	—	0.36	2.65	0.14	2.23	0.38
八雲(フロス)	Y-F	36.80	—	1.53	6.76	0.57	2.46	0.49
上国(フロス)	K-F	30.34	—	6.52	12.61	1.09	2.86	1.49
石崎	IS	30.30	—	2.77	7.34	1.25	5.02	3.00

鉱物相, 中間生成相の同定には東芝製自記 X 線回折装置を用いた。加熱生成物相の同定には 800, 1,000, 1,100 および 1,200°C の各温度に 1 時間保持し相を安定化した後これを急冷することにより作製した試料を用いた。

### III. 実験結果および考察

#### 1. MnO<sub>2</sub> の熱分解反応についての従来の諸説の検討

MnO<sub>2</sub> を加熱すると温度の上昇にともない数段にわたって熱分解反応が起り, 次第に低次の酸化物に移行することが知られている。本実験の温度範囲においては次の (1), (2) の分解反応が起り, 空気中の場合 (1) 式は 500~700°C, (2) 式は 900~1,000°C で進行する。



これらの反応についての熱力学的検討はすでに 2, 3 の研究者により行なわれており<sup>12), 14)</sup>, (1) の場合はいずれも実測値とほぼ近似する理論分解温度が示されている。しかし (2) 式については研究者によってかなりの相違がある。柳橋氏ら<sup>12)</sup> は J. P. Coughlin の表から次式を誘導しているが, これによると  $4G^\circ$  値は 1,000°C 以下では負にならず実測値と一致しない。

$$4G^\circ = 49,440 - 31.60 T$$

この点について彼らは(3)式を示し、その $\Delta G^\circ$ 値がかなり低温から負になることよりこの反応も同時に進行するのではないかと推定している。



$$\Delta G^\circ = 41,520 - 45.40 T$$

これに対してその後 Earl M. Otto<sup>15)</sup> および N. G. Schmahl ら<sup>16)</sup> は前後して(2)式の解離酸素圧について検討しそれぞれ次の式を報告している。

$$-4.5758 \log P_{\text{O}_2} (\text{atm}) = 41,200/T - 32.9^{15)}$$

$$\log P_{\text{O}_2} (\text{atm}) = 11,293/T - 1.337 \log T - 0.646 \times 10^{-3} T + 1.113 \times 10^5 T^{-2} + 13.87414^{16)}$$

この式の算出にあたって彼らは共に広範囲にわたる文献調査と従来報告されている熱力学的数値の入念な評価を行なっているが、とくに N. G. Schmahl らは次に示すような考察にもとづいて各酸化物の活量に変化する可能性を推定し、このことを考慮に入れた実験を行なっている。すなわち、

1) 解離圧の測定温度範囲は各酸化物の再結晶温度 (Tamman によると絶対温度で表わした融点の約1/2) よりわずかしか高温でないため粒の成長および格子ひずみの回復が遅い。

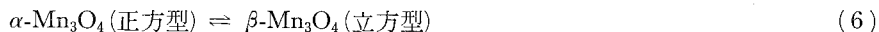
2)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  には  $\alpha, \beta, \gamma$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  には  $\alpha, \beta$  の変態があり、これらのうち  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$  は測定温度では不安定であるとはいえ  $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$  と同一の結晶構造を有するため、これとの希薄固溶体として存在し得る可能性がある。

したがって N. G. Schmahl らの式の方がより信頼できると思われるので、試みに  $P_{\text{O}_2}$  が空気の酸素圧と一致する温度を計算してみると  $880^\circ\text{C}$  となり、従来報告されている多くの実測値とかなり近似する。一方 E. M. Otto の式についても同様に分解温度を算出すると  $871^\circ\text{C}$  となり、前者と大差のない結果が得られる。

空気中で加熱する場合は本実験の温度範囲 ( $1,200^\circ\text{C}$  以下) では次式の反応は起り得ないものと思われる。



以上の熱分解反応の他に  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  には次に示す変態反応が知られている<sup>17)</sup>。



この変態温度は  $1,170^\circ\text{C}$  であり、この温度以上に加熱すると容易に立方型の  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  が得られるが、逆反応の速度も早いため急冷によってこの構造を常温まで持ちきたすことは困難である。

## 2. 示差熱分析および熱天秤分析結果

表-1 にその化学組成を示した各マンガン鉱石について示差熱天秤を用いて加熱時に起る

諸変化を追跡した結果は 図-1, 2, 3 に示される。いずれの図においても上方には示差熱分析, 下方には熱天秤分析曲線を示す。これらの曲線について鉱石の系統別に注目された点を記すと次のようである。

**A. 酸化マンガン鉱の変化**

この系統の鉱石は表-1の南阿鉱Iからタイ鉱までの9種類であり、本実験に用いた鉱石の大半を占める。これらのうち比較的高品位の鉱石は 図-1 に、また鉄マンガン鉱、高い酸鉱を含む低品位鉱は 図-2 にけい酸塩鉱とともにそれぞれの結果を示した。

図-1において、化学試薬の  $MnO_2$  は約  $400^{\circ}C$  までに脱水した後、 $520\sim 560^{\circ}C$  にて前節に示した(1)式の反応、 $920\sim 970^{\circ}C$  にて(2)式の反応が起り、また $1,170^{\circ}C$  に(6)式の格子変態にもとづく吸熱ピークが顕著に現われ、前述の熱力学的考察と一致する結果を示している。

これに対して天然産の鉱石ではそれぞれ特徴ある変化を示す。まず脱水反応についてみると比島鉱 P-I は  $200^{\circ}C$  以下の減量が大きい。ガボン鉱 G、ブラジル鉱 B、インド鉱 IN は  $300^{\circ}C$  前後にて徐々に脱水し、比島鉱 P-II はさらに高温の  $440^{\circ}C$  付近に吸熱ピークとそれにとりま

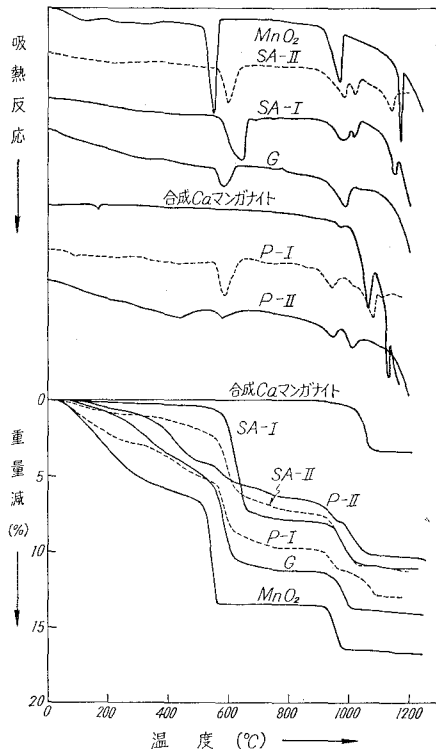


図-1 高品位酸化マンガン鉱の示差熱分析および熱天秤分析曲線

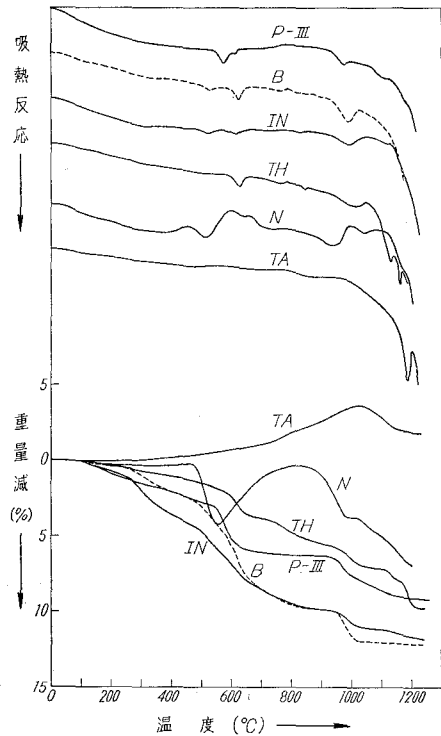


図-2 低品位酸化マンガン鉱およびけい酸マンガン鉱の示差熱分析および熱天秤分析曲線

う減量が見られる。南阿鉱 SA-I は 500°C 以下ではほとんど減量がなく結合水の含有はわずかである。

次に (1) 式の分解反応を試薬の場合と比較するといずれも高温側にずれている。これについて柳橋氏ら<sup>12)</sup> は二酸化マンガンには  $\alpha$  (Cryptomelane),  $\beta$  (Pyrolusite),  $\gamma$  (化学試薬),  $\delta$ , Ramsdellite 等の変態があり, 加熱時  $\delta, \gamma, \alpha$  の順にその分解温度が高くなるとしている。またこれと幾分相違する示差熱分析データも報告されている<sup>18)</sup>。しかし著者らの結果について後述の X 線回折の結果と合わせ考察したところでははっきりした傾向は得られなかった。酸化マンガン鉱は一般に結晶性が悪く<sup>18)</sup>, X 線回折による各相の同定が十分に行なわれ得なかったためと考えられる。また結合水の多いものや結晶の発達が悪いものほど低温にて分解する傾向がうかがわれたので, 粒度や結晶性等の物理的性質の影響も見逃すことができぬと思われる。

(2) 式の分解反応については各鉱石ともその開始温度に大差はないが, その後の経過においてそれぞれに特徴ある変化が見られる。示差熱分析曲線を比較するとガボン鉱 G, ブラジル鉱 B, タイ鉱 TH, インド鉱 IN は吸熱ピークが一つであるが, 南阿鉱 SA-I, SA-II および比島鉱 P-I, P-II では二つ現われている。しかし熱天秤分析曲線によると南阿鉱は一段に減量し, 二段変化は比島鉱にのみ観察される。これより比島鉱は熱分解の過程になんらかの中間化合物が生成することが予想される。事実このことは後述の X 線回折によって確認でき, またその中間生成物を合成することもできた。この合成物の熱分析曲線も 図-1 に示したが, 比島鉱 P-I の二段目とほぼ同じ温度で分解反応が起っていることが注目される。

(6) 式の変態反応は共存成分の影響が益々強く現われ, 明瞭な吸熱ピークを示すのは高品位の南阿鉱と前記の合成試料だけであり, しかもいずれも試薬よりかなり低温側にずれている。なお, タイ鉱 TH は 1,100°C 以上に二つの吸熱ピークが現われ, 一つはこの変態によるものと考えられるが, 高温側のピークは溶融にもとづくものである。

### B. けい酸マンガン鉱の変化

この系統の鉱石は野田玉川鉱 N および田老鉱 TA の 2 種類であり, いずれも  $Mn_2SiO_4$  が主成分であることがわかった。図-2 において野田玉川鉱 N は 500°C 付近で複雑な変化を示すが, これは共存する菱マンガン鉱の分解およびそれによって生成する MnO の酸化によるものである。したがって以後の変化は酸化鉱に類似し約 900°C にて (2) 式の反応が起る。

田老鉱 TA は 300°C 以上において酸化による増量が観察されるが, これは 750°C をこえると一層顕著になり, 1,000°C 以上においてはじめて減量を示す。これらの反応は示差熱分析曲線にはほとんど現われなく, むしろ 1,180°C 付近における溶融による吸熱ピークが目立っている。また溶融にさきだち重量も減少しているが, これはけい酸塩鉱だけに限らずけい酸含量の高い鉱石に共通にみられる現象であり, その原因については後に考察する。

これら 2 種の鉱石は一方は菱マンガン鉱が共存し, 他方は鉄分が高く, いずれもけい酸塩

鉱を代表する変化を示しているものとは考えられないが、田老鉱のような酸化増量型が一般的であると思われる。

### C. 菱マンガン鉱の変化

$MnCO_3$  の加熱変化は他の炭酸塩たとえば  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$  等に比較して複雑であり、きわめて雰囲気の影響を受けやすいのが特徴である。この変化について H. E. Kissinger ら<sup>18)</sup> は合成した  $MnCO_3$  を用いて詳細な実験を行なっている。彼らの結果について以下簡単に述べる。

空气中で  $MnCO_3$  を加熱すると  $300\sim 500^\circ C$  で分解といった無定形状態 ( $\gamma-MnO_2$ ) となるが、 $600^\circ C$  で  $Mn_2O_3$  が現われ以後酸化マンガンと同様に变化する。次に  $CO_2$  ガス中にて加熱した場合、炭酸塩の分解と同時に  $MnO$  と  $Mn_3O_4$  が生じ、ついで  $600^\circ C$  において完全に  $Mn_3O_4$  になる。しかし不活性ガス中で加熱した場合は分解生成物は最初から  $MnO$  であり少量の  $Mn_3O_4$  を混えるが、 $1,000^\circ C$  で分解すると完全に  $MnO$  が得られる。この  $MnO$  は鮮やかな緑色を呈し空気に触れてもほとんど酸化を受けない

本実験においても、まず試薬の炭酸マンガンを用いその熱分解曲線を求めてみた。この結果は図-3にみられるように H. E. Kissinger らの結果と幾分相違している。 $100^\circ C$  前後にてまず脱水にとまらう変化がみられ、 $MnCO_3$  の分解は約  $330$  および  $410^\circ C$  の2段階にわかれて行なわれる。これと平行して  $MnO_2$  への酸化反応、続いて  $500^\circ C$  をこえるとその分解反応が起る。

天然産の菱マンガン鉱の場合、 $MnCO_3$  の分解温度は高温側にずれ  $500^\circ C$  以上となる。したがって  $MnO_2$  は生成しない。一般に示差熱分析曲線は幅広い吸熱ピークとその直後の酸化発熱ピークとにわかれ、低品位の石崎鉱 IS はとくに広い範囲にわたって変化している。また上国鉱 K-F および石崎鉱 IS は約  $440^\circ C$  に発熱ピークが現われわずかではあるが増量もしているので酸化反応が起ったものと思われるが、いかなる介在成分に由来するものかを確認できなかった。

$MnCO_3$  の分解終了後は酸化鉱と同様の経過をたどるはずであり、実際に試薬の場合は(2)式および(6)式の変化が明瞭に認められる。しかし鉱石の場合はこれらの変化がわずかに現われる程度である。これは分解生成物が主として  $Mn_3O_4$ ,  $MnO$  であり、 $Mn_2O_3$  はごく少量しか

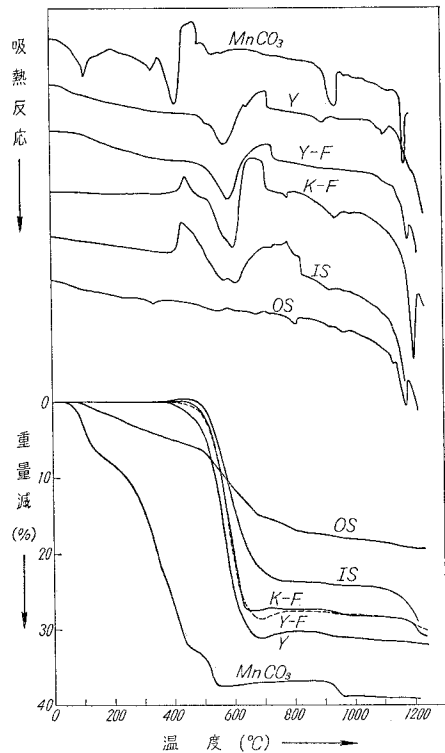


図-3 炭酸マンガン鉱の示差熱分析および熱天秤分析曲線



生成しないためである。もちろんだのような酸化物が生成するかは分解時の酸素圧によって左右されるが、試薬の  $MnCO_3$  と比べて天然鉱石の場合低次の酸化物が生成しやすいことが知られる。この他けい酸含量の高いものは他の系統の鉱石と同様に高温において溶融が起る。

なお、渡島鉱 OS の変化は他の鉱石と非常に異なっている。これは炭酸塩が少なく多量の酸化鉱を含む複雑な鉱石であることによるものと思われる。

### 3. X 線回折による原鉱存在相ならびに加熱生成相の同定

X 線回折による鉱物相の同定結果は表-2 に示す。試料を 800, 1,000, 1,100, 1,200°C の各温度に 1 時間加熱保持した後急冷し、これを Fe K $\alpha$  線によって回折を行ない、得られた回折ピークの位置、高さから存在相を同定しその量の大概を推定した。表において各欄の相名の前に付した各記号は次の基準による量関係を示すものである。

- ◎：主成分をなすもの      ○：相当多量に含有するもの  
 △：少量含有するもの      ×：きわめて少量含有するもの

なお、不確実な存在相には相名の末尾に ? 印を付した。

この他に表には示し得ないが非晶質物の相も相当多量に存在することも考察にあたって考

表-2 各種マンガン鉱石の高温加熱生成相の X 線回折結果

銘 柄	加 熱 温 度 (°C)				
	原 試 料	800	1,000	1,100	1,200
南 阿 I	◎ $\beta$ - $MnO_2$	◎ $Mn_2O_3$ × $Mn_3O_4$	◎ $Mn_3O_4$		◎ $Mn_3O_4$
" II	△ $\alpha$ - $MnO_2$	◎ $Mn_2O_3$ × $\alpha$ - $MnO_2$	◎ $Mn_3O_4$		◎ $Mn_3O_4$
ガ ボ ン	○ $\beta$ - $MnO_2$ △ $LiMn_3Al_2O_9 \cdot 3H_2O$ ? × 不明物	◎ $Mn_2O_3$ × $Mn_3O_4$ ?	◎ $Mn_3O_4$ △ $Mn_2O_3$ × $SiO_2$		◎ $Mn_3O_4$ △ $MnAl_2O_4$ ?
比 島 I	◎ 含水 Ca マンガン酸塩 △ $\alpha$ - $MnO_2$ △ $\gamma$ - $MnO_2$	◎ $Mn_2O_3$ △ 不明物	◎ (Ca, Mn)O· $MnO_2$ ○ $Mn_3O_4$	◎ $Mn_3O_4$ ○ $CaMn_2O_4$	◎ $Mn_3O_4$ △ $CaMn_2O_4$
" II	◎ 含水 Ca マンガン酸塩 × $\beta$ - $MnO_2$ × $\gamma$ - $MnO_2$	○ $Mn_2O_3$ △ 不明物 × $CaMnO_3$ × $Mn_3O_4$	○ $CaMn_2O_4$ ○ $Mn_3O_4$ × (Ca, Mn)O· $MnO_2$		◎ $CaMn_2O_4$ ○ $Mn_3O_4$
" III	○ $Mn_2O_3$ ○ $Fe_2O_3$ △ 含水 Ca マンガン酸塩	◎ $Mn_2O_3$ ○ $Fe_2O_3$	◎ $Mn_2O_3$ ○ $Mn_3O_4$ △ $MnFe_2O_4$ △ $Fe_2O_3$	○ $MnFe_2O_4$ ○ $Mn_3O_4$ △ $Fe_2O_3$	○ スピネル型固溶体?

銘柄	加 熱 温 度 (°C)				
	原 試 料	800	1,000	1,100	1,200
ブラジル	○ $\alpha$ - $MnO_2$	◎ $Mn_2O_3$ × $\alpha$ - $MnO_2$ × $Mn_3O_4$	◎ $Mn_3O_4$ ○ $Mn_2O_3$ △ $Fe_2O_3$ × $MnFe_2O_4$		○ $Mn_3O_4$ △ スピネル型 固溶体? △ $MnFe_2O_4$ × $Fe_2O_3$
インド	△ $\beta$ - $MnO_2$ △ $\alpha$ - $MnO_2$ △ $SiO_2$ △ $Fe_2O_3$	○ $Mn_2O_3$ ○ $Fe_2O_3$ ○ $SiO_2$ × $MnFe_2O_4$	○ $MnFe_2O_4$ △ $SiO_2$ △ $Fe_2O_3$ × $Mn_3O_4$ × $Mn_2O_3$	◎ $MnFe_2O_4$ × $SiO_2$ × $Fe_2O_3$ × $Mn_2O_3$	◎ $MnFe_2O_4$  × $SiO_2$
タイ	◎ $SiO_2$ ○ $\beta$ - $MnO_2$	◎ $SiO_2$ △ $Mn_2O_3$ × $\alpha$ - $MnO_2$	◎ $SiO_2$ ○ $Mn_2O_3$ × $Mn_3O_4$	◎ $Mn_2O_3$ ○ $SiO_2$ × $Mn_3O_4$	熔融 冷却後は非晶質
野田玉川	◎ $Mn_2SiO_4$ ○ $MnCO_3$	◎ $Mn_2SiO_4$ △ $MnO$	◎ $Mn_2SiO_4$ △ $CaMgSiO_4$ × $MnO$	◎ $Mn_2SiO_4$ ○ $CaMgSiO_4$ × $MnO$	同 上
田老	◎ $Mn_2SiO_4$ × $Fe_2O_3$	○ $Mn_2SiO_4$ △ $Fe_2O_3$ △ $Mn_2O_3$	◎ $Mn_2O_3$ ○ $MnFe_2O_3$ ○ $Fe_2O_3$ × $MnSiO_3?$	◎ $MnFe_2O_4$ △ $MnSiO_3?$ × $Fe_2O_3$	同 上
渡島	○ $MnCO_3$ ○ $SiO_2$ △ $Fe_2O_3$ △ ドロマイト	○ $SiO_2$ ○ $Fe_2O_3$ ○ $Mn_2O_3$ × $MnFe_2O_4$ × $MnO$	○ $MnFe_2O_4$ ○ $SiO_2$ × $Fe_2O_3$ × $Mn_3O_4$	◎ $MnFe_2O_4$ △ $SiO_2$ × $Mn_3O_4$	
八雲(塊)	◎ $MnCO_3$ △ $SiO_2$	◎ $MnO$ ○ $Mn_3O_4$ ○ $SiO_2$	◎ $Mn_3O_4$ ○ $MnO$ △ $SiO_2$		◎ $Mn_3O_4$
八雲(フロス)	◎ $MnCO_3$ △ $SiO_2$	○ $Mn_3O_4$ △ $MnO$ △ $SiO_2$	◎ $MnO$ × $Mn_3O_4$ × $SiO_2$	◎ $Mn_3O_4$ △ $SiO_2$	
上国(フロス)	◎ $MnCO_3$ ○ $SiO_2$	○ $SiO_2$ ○ $MnO$	○ $SiO_2$ △ 不明物 △ $Mn_3O_4$ × $Fe_2O_3$	○ $SiO_2$ ○ $MnFe_2O_4$ ○ $MnO$	熔融 冷却後は非晶質
石崎	◎ $MnCO_3$ ○ ドロマイト ○ $SiO_2$	○ $SiO_2$ ○ $MnO$ △ $CaSO_4$ × $Mn_3O_4$ × $Fe_2O_3$	○ $SiO_2$ ○ $CaSO_4$ ○ $Mn_3O_4$ × $Fe_2O_3$ × $Mn_2O_3$	○ $Mn_3O_4$ △ $CaSO_4$ △ $SiO_2$ × $Fe_2O_3$ × $MnFe_2O_4$	

慮しなければならない。二酸化マンガン鉱は一般に結晶性がきわめて悪いといわれ X 線回折に最も顕著に現われた相が必ずしも主成分であるとは考えられなく、また各ピークの高さから相の量比を判断することも危険である。本実験の結果も酸化鉱の回折ピークは概して低く幅広いのが一般であった。しかし南阿鉱 I は軟マンガン鉱の結晶がよく発達し、また比島鉱 I, II では同定できないにしても分析値から CaO との含水複酸化物と推定される結晶性の鉱物が主成分として存在することが推測された。

脈石成分としては石英が多くの鉱石から検出された。とくにタイ鉱は多量に含有し、けい酸塩は認められなかった。この他鉄分の高い酸化鉱にはヘマタイトの回折ピークを示すものがあり、また石崎鉱、渡島鉱にはドロマイトが同定された。

高温に加熱した場合に生成する鉱物相は一般に高品位鉱はマンガン酸化物が当然その主成分をなし、低品位鉱は種々の複酸化物、固溶体を形成する。各鉱石個々の生成相については次節において詳細にとりあつかうので記述の重複を避けるため省略する。

#### 4. 鉱石中の介在成分の加熱変化におよぼす影響

##### A. CaO の影響

CaO は酸化マンガンと多種類の重マンガン酸塩を生成することが知られているが<sup>19)</sup>、高温では図-4 の CaO-酸化マンガン系状態図<sup>20)</sup> に示されるように  $\text{CaMnO}_3$  と  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  が主な生成相であると思われる。なおこの図は空气中における相関係を示し、その組成表示は理解を容易にするため CaO-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 面上に投影したものである。

本実験に用いた鉱石の中では比島鉱 I, II が CaO が高く他の不純物が少ないので、この系を調べるには好都合である。これらの鉱石を加熱すると、1,000°C 以上において表-2 にみられるように  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  が生成する。また比島鉱 II を 800°C に加熱した場合わずかながら  $\text{CaMnO}_3$  も現われる。これに対して比島鉱 II を 1,000°C に加熱すると未知の回折ピークが現われ、その高さからこの物質は主要鉱物相であることが推定される。

したがって、この未知の物質を確認するためその合成を試みた結果、 $\text{MnO}_2$  と CaO を 10:1 の重量比に混合し、少量の  $\text{CaCl}_2$  を

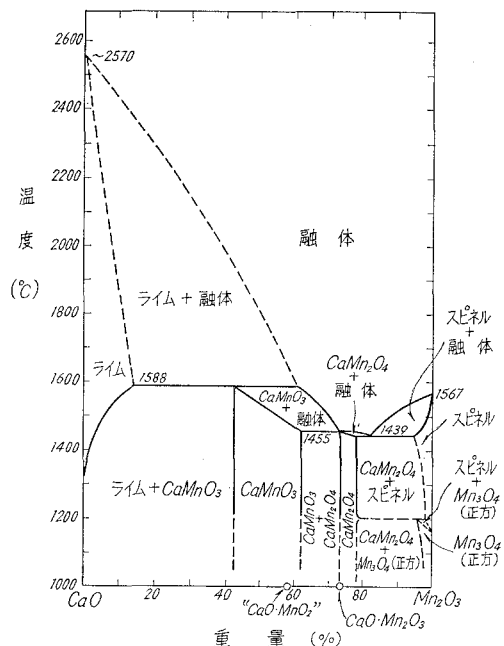


図-4 空气中における CaO-酸化マンガン系状態図<sup>20)</sup>

表-3 合成カルシウムマンガンナイトの分析値

試料記号	CaO		MnO		MnO <sub>2</sub>	
	重量%	モル分率	重量%	モル分率	重量%	モル分率
C-1	9.94	0.138	33.56	0.367	55.51	0.495
C-2	11.57	0.160	32.10	0.350	55.01	0.490

加えた NaCl を溶剤として 900°C 以下から、1,000°C 近くまで徐熱して反応させることにより、これと同一の物質を得ることができた。この合成物の分析結果を表-3 に示す。

これより [CaO+MnO] と MnO<sub>2</sub> とのモル比はおよそ 1:1 であり、したがってこの未知物質は (Ca, Mn)O・MnO<sub>2</sub> 型の化合物と考えられ、組成計算より 2 CaMnO<sub>3</sub>・5 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> にほぼ近似する。図-1 に合成マンガンナイトとして示した熱分析曲線は表-3 の C-2 試料の結果であり、X 線回折結果と比較考察するとこの合成物は約 1,050°C 以上にて酸素を放出して分解し、CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> とになることが知られる。

この複酸化物は著者らが調査した限りでは諸文献に記載のない新しい化合物なので、その X 線回折パターンを図-5 に示す。この他同図には比島鉱 I を 1,000 および 1,100°C

で加熱したものならびに合成した CaMnO<sub>3</sub> および CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の回折結果も比較のため図示した。これよりこの新化合物の回折パターンは CaMnO<sub>3</sub> (立方型) と類似しており、したがってこれとほぼ同様の結晶構造をとることが考えられる。しかし最強ピークが 2 本にわかれているところから異相の混在、結晶格子のひずみ等も考えられるので今後さらに検討を要する。

以上より CaO-酸化マンガン系は高温において 3 種のカルシウムマンガンナイトが生成することになる。しかし本実験において発見されたマンガンナイトは不安定であり、一般には滅多に現われないものと考えられる。焼結鉱中にその存在が報告されているのは専ら CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と CaMnO<sub>3</sub> であり、後者は CaO の配合量が高い場合に限られている<sup>6),9)</sup>。

比島鉱の他にも CaO 分の高い試料はあるが、他の介在成分も多くそのため CaO の影響を明らかに認めることはできなかった。ただ S 含量の高い石崎鉱の場合加熱試料中に CaSO<sub>4</sub> が

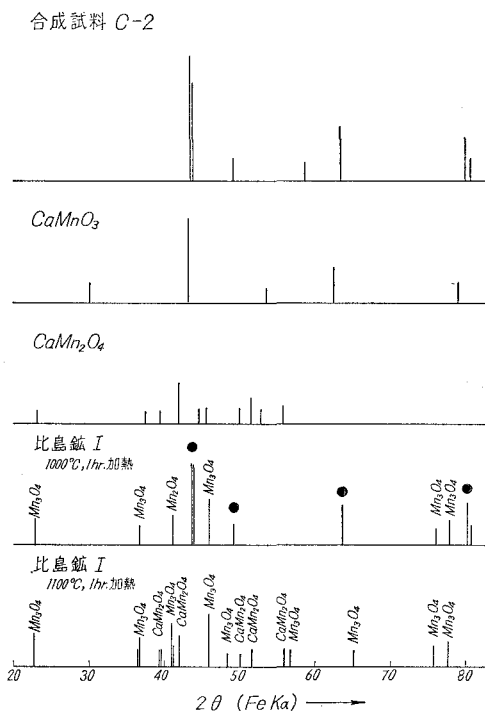


図-5 合成マンガンナイトおよび比島鉱の高温加熱試料の X 線回折図

相当多量に存在することが認められた。

**B. けい酸の影響**

本実験に用いたマンガン鉱石中のけい酸は主に遊離石英および  $Mn_2SiO_4$  として存在する。したがってその存在形態により加熱時の挙動が相違し、また他成分の影響もありここではこの点にあまり立入ることを避け、高いけい酸鉱に共通に観察される加熱時の諸変化について考察を試みることにする。

**1)  $Mn_2O_3$  相の安定化作用**

すでに述べたように  $Mn_2O_3$  は  $1,000^{\circ}C$  以下で分解するが、高いけい酸の場合この温度以上において  $Mn_2O_3$  の回折ピークが得られ、とくにタイ鉱では  $1,100^{\circ}C$  においてもこの相が主成分をなしていることが認められた。

図-6は空気中における酸化マンガン-SiO<sub>2</sub>系の状態図<sup>20)</sup>であり、組成の表示法は図-4と同様である。これよりSiO<sub>2</sub>は高温では相当高濃度まで  $Mn_2O_3$  中に固溶し、しかもこの固溶体は  $1,150^{\circ}C$  以上の高温まで安定である。この現象は  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  等との状態図<sup>20)</sup>においては認められぬところ

である。したがって  $1,000^{\circ}C$  以上で得られた  $Mn_2O_3$  と同一の回折ピークはすべて上記の固溶体によるものと推定される。

**2) スラゲ相の形成と溶融**

一般に高いけい酸は  $1,100^{\circ}C$  付近から軟化しはじめ、とくにけい酸含量の高いものでは  $1,200^{\circ}C$  近くで完全に溶融し、この状態から急冷するとガラスになる。

このような現象はマンガン鉱石に特有ではないが、他の脈石成分の含有量が少ない場合にも起り得るのが特徴といえる。実際に  $Mn_2O_3$  にけい酸を混合し空気中で加熱した場合も  $1,200^{\circ}C$  で容易に溶融し、この冷却物は黒褐色のガラスであった。これは図-6からも明らかであり、また  $MnO-SiO_2$  系の最低溶融温度 ( $1,250^{\circ}C$ )<sup>20)</sup> よりも空気中ではさらに低温で溶融することがわかる。なお、同図には  $Mn_2SiO_4$  および  $MnSiO_3$  の存在が示されており、これが熱天

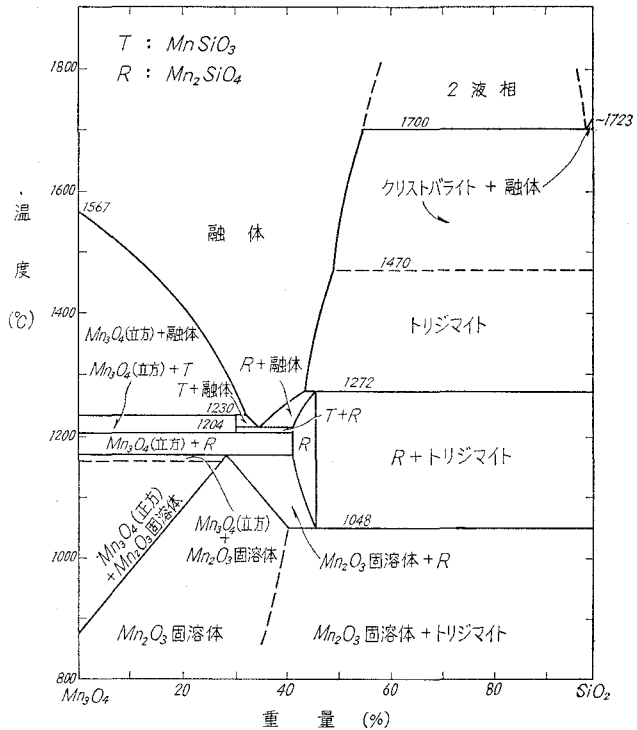


図-6 空気中における酸化マンガン-SiO<sub>2</sub>系状態図<sup>20)</sup>

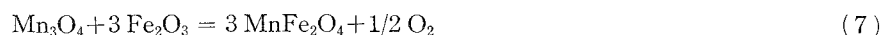
秤分析において溶融に前後して観察された重量減の主な原因であり、 $Mn_3O_4$  および  $Mn_2O_3$  相がこれらのけい酸塩の生成に際して余剰の酸素を放出するためと思われる。

これらの鉱石は溶融に先立ち相当低温から焼結や局部的溶融が起り、これを冷却すると非晶質相となる。たとえば  $SiO_2$  を約 16% 含む鉱石から製造した焼結鉱ではこの相が 45% にも達するとの報告がある<sup>11)</sup>。本実験ではこの相についてとくに調査しなかったが、表-2 の回折結果を考察する場合に考慮する必要がある。

### C. 酸化鉄の影響

酸化鉄の挙動として注目されることは、酸化マンガンとの複酸化物すなわち *Jacobsite* ( $MnFe_2O_4$ ) の生成である。これは含鉄量が 5% 以上の鉱石を  $1,000^\circ C$  以上に加熱するとほとんど例外なく検出され、またその生成量は鉄分の高い鉱種に多い。

$MnFe_2O_4$  の生成については酸化マンガンが種々の酸化状態をとり得ることよりいくつかの反応式が考えられるが、空気中では次式が主反応であると思われる。



この反応はマンガンフェライトの製造に重要であるためこれまでに詳細に研究されてきている<sup>21)</sup>。またその反応開始温度は  $N_2$  雰囲気加熱の場合  $850^\circ C$ 、空気中では  $1,000^\circ C$  と報告があり<sup>22)</sup>、本実験の結果と一致している。

以上のように  $MnFe_2O_4$  の生成は加熱雰囲気の影響を強く受け、その酸素圧が低いほど容易に進行する。したがって焼結鉱の製造のように弱還元性雰囲気においてはその生成反応は比較的低温から起り、高温では反応速度が大きいことが予想される。一般の焼結鉱中にも多量に存在することはすでに報告されているところである<sup>6),9)</sup>。

$MnFe_2O_4$  は  $1,100^\circ C$  付近においては他の複酸化物に優先して生成するようであるが、さらに高温になると共存成分の影響を受けやすくなり、とくに  $SiO_2$  が高く液相が現われる場合にはこの中に溶解し消失する。この現象は田老鉱、上国フロスにみられるが、逆にインド鉱のようにこの化合物の量が液相に比べて多い場合には  $1,200^\circ C$  においても共存し得る。また高温においては他の金属酸化物との固溶反応も起り、比島鉱 III のように単一相としては存在し得なくなる。

### D. その他の介在成分の影響

以上のほか  $Al_2O_3$ 、 $MgO$  等の影響も考えられるが、一般のマンガン鉱石にはこれらの含有量が低いために顕著な作用は認められなかった。ただガボン鉱は  $Al_2O_3$  が比較的高く高温においてわずかではあるが *Galaxite* ( $MnAl_2O_4$ ) の生成が認められた。

P、S 等の有害元素の挙動については今回とくに調査しなかったが、後者は空気中にて加熱したため相当脱硫されるものと期待される。しかし  $CaO$  の高いものは前述のように硫酸カルシウムを生成し、これは  $1,100^\circ C$  まで存在することが知られた。

## IV. 結 言

各種のマンガン鉱石について加熱時に起る諸変化を示差熱分析, 熱天秤分析, X線回折によって調査した。得られた結果を要約すると次のようである。

- 1) 二酸化マンガンの熱分解について従来の諸報告を検討し熱力学的考察を行なった。
- 2) 鉱石中の  $\text{MnO}_2$  および  $\text{MnCO}_3$  の熱分解反応はいずれも化学試薬に比べてより高温側にて起る。
- 3) 鉱石の加熱変化は同系統の鉱石であっても結晶性, 粒度等の物理的性質および共存成分によってそれぞれ異なり複雑である。
- 4) 介在する  $\text{CaO}$  は他の脈石成分が少ない場合その含有量に応じて  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaMnO}_3$  を生成し, また  $1,000^\circ\text{C}$  付近において従来報告のない複酸化物が生成することを確認した。この化合物は組成的には  $2\text{CaMnO}_3 \cdot 5\text{Mn}_2\text{O}_3$  に近似し,  $1,050^\circ\text{C}$  以上では酸素を放出して分解し  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  と  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  になる。
- 5)  $\text{SiO}_2$  は  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  中に固溶しこの相をその分解温度以上の高温まで安定化する。また高けい酸鉱は比較的低温度において軟化, 焼結し, とくに  $\text{SiO}_2$  含量の高いものは  $1,200^\circ\text{C}$  前後で完全に溶融するので, 焙焼, 焼結等の予備処理に際して留意すべきである。
- 6) 介在する酸化鉄は  $1,000^\circ\text{C}$  以上において容易に  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  を生成する。

本研究の実施にあたり, 試料の提供その他種々の便宜をいただいた日本電工株式会社日高工場に謝意を表する。

(昭和44年4月30日受理)

## 文 献

- 1) 朴木春雄: フェロアロイ, **13** (6), 262.
- 2) 竹内淳一・塚田祐一: フェロアロイ, **13** (6), 251.
- 3) 青木伸雄・塚田祐一: 特許公報, 昭41-8330 (公告 41. 4. 30), フェロアロイ, **15** (4), 316.
- 4) 三宅敏夫・藤田卓三・重成 研・伊藤康史: フェロアロイ, **15** (1) 28.
- 5) 芳賀秀夫: フェロアロイ, **15** (2), 121.
- 6) 宮川一男・沖川幸三・成瀬 亘: 鉄と鋼, **51** (4), 608 (1965).
- 7) Isao Tanabe: J. of Metals, **20** (5), 81 (1968).
- 8) D. G. Khokhlov and L. S. Besprozvannykh: Stal in English, 1964, 430.
- 9) A. I. Georgiev, A. N. Pokhvişnev and I. F. Vegman: Stal in English, 1967, 364.
- 10) I. I. Rovenskii, A. V. Petrov, F. M. Zhuravlev and V. L. Krendelev: Stal in English, 1967, 578.
- 11) L. A. Drozhilov, O. F. Koryakova and L. P. Turchina: Stal in English, 1967, 976.
- 12) 柳橋哲夫・浅田一雄・新谷光二・一戸俊一・花田弘紀: 鉄と鋼, **49** (7), 971 (1963).
- 13) 柳橋哲夫・浅田一雄・新谷光二・一戸俊一・花田弘紀: 鉄と鋼, **49** (8), 1059 (1963).
- 14) 田辺伊佐雄・水牧勝美・井波恒善: フェロアロイ, **13** (6), 240.
- 15) E. M. Otto: J. Electrochem. Soc., **111** (1), 88 (1964).

- 16) N. G. Schmahl u. F. Shenouda: Arch. Eisenhüttenw., **34** (7), 511 (1963).
- 17) 成田貴一: 鉄と鋼, **52** (7), 1098 (1966).
- 18) 吉木文平: 鉱物工学, 256-262 (技報堂, 昭和33年).
- 19) J. W. Mellor: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, **12**, 494.
- 20) A. Muan and E. F. Osborn: Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking, 71-87 (Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1965).
- 21) 武井 武編: フェライトの理論と応用, 68 (丸善, 昭和35年).
- 22) H. Kedesdy and A. Tauber: J. of Metals, **9** (9), 1140 (1957).