

## (98) 酸化鉄ペレットの還元反応速度におよぼす含有元素の影響について

東北大学選鉱製錬研究所 ○渡辺俊六 金子泰成

1. 緒言：ペレットにNa, Kなどが含有すると、ガスによる還元反応速度が大きくなり、異状膨張の原因になることが知られているが、これはNa, Kなどの触媒作用あるいは酸化物中でひずみを引き起こすことが原因であるとする漠然とした説明が多くなされている。そこで著者らは含有元素の酸化物、金属鉄中における結合電子の状態を考慮して、ペレットの還元時におけるNa, Kなどの挙動について報告する。

2. 含有元素の酸化物、金属鉄中における電子状態：含有元素としてNa, K, Mg, Ca, Al, Si, Znなどが考えられるが、これらの元素は酸化物中で結合電子は酸素に片寄り正イオンになっている。少量の添加元素を含む二元鉄合金の $^{57}\text{Fe}$ のメスバウアー分光によるアイソマーシフト( $\alpha$ -鉄基準)を表1に示す。Ti, V, Cr, Mnなどの遷移金属(Co, Niをのぞく)をのぞいて、他の元素を添加した場合アイソマーシフトは正の値である。アイソマーシフトが正であることは鉄の4s電子が他の原子に片寄っていることを意味している。ここで注目すべきことはCu, Znなどの4s軌道より内殻の軌道に電子が満たされている元素を添加してもアイソマーシフトが正であることである。このことは、測定値がないがK, Naなどのアルカリ金属およびアルカリ土類金属(Ca, Mgなど)の元素を添加してもアイソマーシフトは正であり、鉄の4s電子がこれらの元素に片寄っていることを示唆するものである。

3. 還元時の含有元素の挙動：還元ガスによって結晶中の酸素がのぞかれると、例えば $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の場合O一つに対して形式的に2個の電子がFe側にもどる、電子がもどされた鉄イオンを中心にひずみが生じる。カリウムを含有元素とした場合、酸化物中で $\text{K}^+$ となっているが、電子をもどされたFeイオンは $\text{K}^+$ に電子を与えて $\text{K}^-$ とするであろう。このとき $\text{K}^+$ が $\text{K}^-$ の状態になるから $\text{K}^-$ と $\text{O}^{2-}$ の反撥によって結晶は大きくひずむことになる。このような $\text{K}^-$ の状態、および、ひずみ後の原子の再配列時に $\text{K}^-$ が $\text{K}^+$ となるときに動く電子が、還元ガスと酸素の反応を助長するものと考えられる。以上のことはアイソマーシフトを正の値にする含有元素について共通なことであるが、ひずみを与える程度はイオン半径の大きい元素ほど大きいと考えられる。ひずみが大きくなると結晶はこわれ、原子の再配列がおこり $\text{K}^-$ は $\text{K}^+$ となり、電子を酸素に与えて酸化物の中に組みこまれる。すなわち、カリウムは還元と共に酸化鉄側に移動し、還元鉄と接している酸化鉄の面に濃縮していくものと考えられる。濃縮する元素は主に鉄との結合がs軌道によるものだけで、d, p軌道が結合に参与する共有結合性の結合をする元素は還元鉄に残り、還元が進むと共に酸化鉄側に濃縮しない。したがって酸化鉄側に濃縮しない含有元素は還元反応速度に大きな影響を与えない。

以上要約すると、還元反応速度を大きくする含有元素、例えばKは $\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{K}^-$ のくり返しを行ない、コンデンサー的な役割りをし、結晶にひずみを与え、反応界面の酸化鉄側に濃縮し、還元速度の増大に寄与するものと考えられる。

表1. 少量の元素を添加した二元鉄合金の $^{57}\text{Fe}$ のメスバウアー分光によるアイソマーシフト(mm/sec)

|  |
|--|
| Ti: -0.13, V: -0.23, Cr: -0.20, Mn: -0.17, Co: +0.07, Ni: +0.08                                      |
| Cu: +0.13, Al: +0.28, Si: +0.41, C( $\text{Fe}_3\text{C}$ ): +0.15, P( $\text{Fe}_3\text{P}$ ): +0.3 |
| Zn: +0.3, Sn: +0.47, As: +0.85   |