

寄 書

© 1982 ISIJ

Na₂O, K₂O を固溶した Fe₂O₃ 単結晶の還元試験植田芳信*・佐山惣吾*²・西川泰則*・鈴木良和*・信岡聡一郎*³Reduction Test of Micaceous Iron Oxide Fe₂O₃ doped with Na₂O and K₂OYoshinobu UEDA, Sogo SAYAMA, Yasunori NISHIKAWA,
Yoshikazu SUZUKI, and Soichiro NOBUOKA

Synopsis :

In order to discuss the effect of alkali component on iron ore reduction, reduction test was conducted using Fe₂O₃ MIO (Micaceous Iron Oxide). MIO was grown in conc. NaOH or KOH solution by hydrothermal method. MIO grown in NaOH and KOH solutions contained Na 0.12 and K 0.20 wt%, respectively. It is considered that Na₂O and K₂O formed solid solution in Fe₂O₃ crystal. In this experiment CO was generally used as reduction gas. After reduction the surface of the specimen was observed with SEM. In marked contrast to the reduction of artificial Fe₂O₃ grown by flux method (Na, k trace), in this case fibrous iron grew intensely and the growth position had no dependence on crystal plane index of Fe₂O₃. It is surmized that lattice defect caused by the solution of alkali element would enhance swelling phenomena during reduction.

1. 緒 言

アルカリ金属成分は鉄鉱石の還元過程において Swelling を引き起こす原因になることが知られている。すなわち ENDE ら¹⁾は N₂CO₃ を添加して焼成したペレットを用い、また中沢ら²⁾は海水処理鉱からつくつたペレットを用い還元実験を行い、いずれも異常還元膨張が起こることを確認している。しかしながら両者とも還元過程における酸化鉄粒子のマイクロな面からの観察はなされていない。著者らは Fe₂O₃ の還元挙動におよぼすアルカリ金属 (Na, K) 成分の影響について検討するためには、アルカリ金属を均質にドーピングした Fe₂O₃ 単結晶を実験に供することが理想的であると考えた。前報³⁾で述べた Na₂B₄O₇ を溶剤としたフラックス法により育成した Fe₂O₃ 単結晶は、フラックス中のナトリウム分のドーピングはほとんどない (Na 0.008%)。また Na₂B₄O₇ と K₂CO₃ を混合したフラックス法により育成した Fe₂O₃ 中にもカリウム分のドーピングはほとんどなかつた (K trace)。したがって前報において還元挙動におよぼすナトリウム分およびカリウム分添加の効果について実験するために、フラックス法で育成した Fe₂O₃ 結晶の C 面上に Na₂CO₃ および K₂CO₃ の粉末を置き加熱し、これらアルカリ金属を反応させたものを試料とし

た。

著者らは水熱合成法により育成した薄板状 Fe₂O₃ 単結晶中に若干のアルカリ成分が含まれていることを認めた。本報において、Micaceous Iron Oxide (MIO) と呼ばれるこの水熱合成法により育成した雲母状 Fe₂O₃ 単結晶を試料に用い還元実験を行い繊維状金属鉄の成長について検討した結果を述べる。

2. 試料および実験方法

2.1 雲母状 Fe₂O₃ 単結晶の育成

硫酸鉄 (III) 水溶液を水酸化ナトリウムで反応中和させると水酸化鉄 (III) 沈殿が生成する。この沈殿を水熱処理すると六角薄板状の Fe₂O₃ 単結晶が析出し、母液として水酸化ナトリウムと硫酸ナトリウムの混液が生成する⁴⁾。薄板状 Fe₂O₃ 単結晶の育成条件および結果は次のとおりである。

Fe₂(SO₄)₃ 0.5 g/cc 水溶液 200 cc に NaOH を 100, 200, 300 および 350 g 入れ沈殿をつくり、水を加え全量を 300 cc にする。沈殿は母液とともに銀製フラスコに入れオートクレーブ中に置く。オートクレーブを 200 °C (圧力約 17 kg/cm²) に 2 h 保持した後放冷する。水熱反応によりフラスコ中に Fe₂O₃ 単結晶が育成される。Fe₂O₃ を水洗して母液分を除く。

昭和 51 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 12 月 7 日受付 (Received Dec. 7, 1981)

* 北海道工業開発試験所 (The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido)

*² 北海道工業開発試験所 工博 (The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, 2-jo 17-2-1 Tsukisamuhigashi Toyohira-ku Sapporo 061-01)

*³ 大阪工業技術試験所 工博 (Government Industrial Research Institute, Osaka)

加えた NaOH が 100 g から 300 g と増加するにしたがつて Fe₂O₃ 薄板状の結晶の直径は約 5 μ から 50 μ と大きくなる。NaOH がそれ以上多い 350 g の場合にはナトリウムフェライトが生成するため大きい Fe₂O₃ 結晶は得られなくなる。母液のアルカリ分として KOH を用いても、ほぼ同様な条件で Fe₂O₃ 単結晶が育成される。実験に用いた結晶は直径が 30~50 μ であることが確かめられている⁵⁾。NaOH の母液中で育成した Fe₂O₃ 結晶中に固溶しているナトリウム分は 0.12% KOH の母液中で育成した結晶中のカリウム分は 0.20% であつた⁶⁾。これらの値は、異常還元膨張に影響をおよぼし始めるといわれている酸化鉄中のアルカリ金属の濃度 0.03%²⁾ より大である。Table 1 に Fe₂O₃ の格子定数を示したこの結果によるとこれら雲母状 Fe₂O₃ の格子定数は、高純度試薬 Fe₂O₃(99.9%) および電解

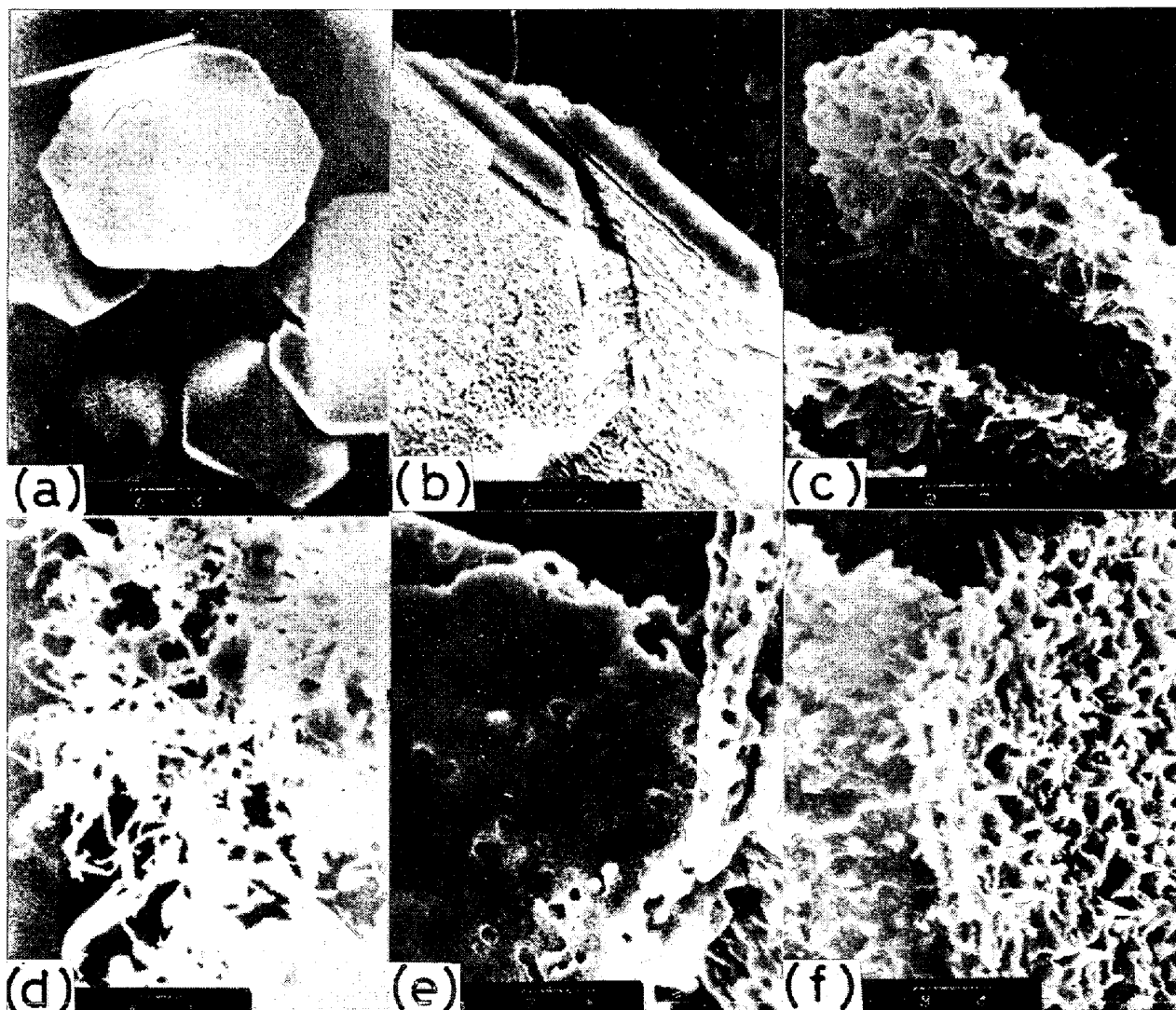
鉄を酸化して得た Fe₂O₃ と比較して大差はみられない。

2.2 還元方法

前報⁹⁾ で述べた方法と同じである。なお還元温度は粉

Fig. 1. Lattice constant of micaceous iron oxide (MIO).

	a_0 (Å)	c_0 (Å)
High grade Fe ₂ O ₃ reagent (Cerac)	5.0355	13.741
Fe ₂ O ₃ produced by oxidation of electrolytic iron at 1000°C	5.0354	13.747
Fe ₂ O ₃ (MIO) grown in NaOH solution	5.0364	13.751
Fe ₂ O ₃ (MIO) grown in KOH solution	5.0360	13.750



(a) MIO grown in NaOH solution, before reduction, $\times 500 \times 9/10$. (b) reduced product from sample (a), CO : CO₂ = 15 : 85, 750°C, 30 min, $\times 1500 \times 9/10$. (c) CO, 750°C, 15 min, $\times 1500 \times 9/10$. (d) CO, 700°C, 30 min $\times 1500 \times 9/10$. (e) H₂, 700°C, 15 min, $\times 1500 \times 9/10$. (f) MIO grown in KOH solution, CO, 750°C, 10 min, $\times 1500 \times 9/10$.

Photo. 1. Surface structure of reduced micaceous iron oxide (MIO) at various reduction conditions.

鉄鉱石圧粉体の還元膨張率が大きくなる 750°C 近くを選んだ⁷⁾。

3. 実験結果

Photo. 1(a) に NaOH の母液中で育成した雲母状 Fe₂O₃ 結晶の SEM 写真を示した。NaOH および KOH の母液中で育成した結晶の双方とも同様な六角板状の形態を呈し、その表面は滑らかである。この平坦な面は Fe₂O₃ の C 面であり⁸⁾、前報⁹⁾で実験に供した知床産板状 Fe₂O₃ 単結晶およびフラックス法で育成した Fe₂O₃ 単結晶の平坦な面の結晶面と同一である。ただし今回実験に供した MIO は直径が 30~50 μ 厚さが 1~3 μ で、前報⁹⁾ で用いた単結晶の直径が 1~5 mm 厚さが 0.2~1 mm と比べて著しく小さい。

Photo. 1(b) に NaOH 母液中で育成した雲母状 Fe₂O₃ 結晶を CO15%+CO₂75% 雰囲気中で Fe₃O₄ まで還元した場合の試料の表面を示した。表面には細かい凹凸がみられる。この形状は FeO まで還元してもほぼ同様に保たれる。

Photo. 1(c) に NaOH の母液中で育成した雲母状 Fe₂O₃ 結晶を CO 気流中において 750°C で 15 min 還元した場合を示したが、これによると雲母状 Fe₂O₃ 結晶の C 面上にも金属鉄の突起の成長がみられる。これは知床産天然 Fe₂O₃ 単結晶⁸⁾ あるいはフラックス法により育成した人工 Fe₂O₃ 単結晶⁹⁾ の CO による還元の結果とは非常に異なつた現象である。すなわちこれまでの還元実験に供した Fe₂O₃ 単結晶の C 面上には繊維状金属鉄のあるいは突起の成長はみられなかつた。

Photo. 1(d) に CO, 700°C で 30 min 還元した場合を示したが、還元前の六角板状の形は消え、ほとんどが繊維状金属鉄となつている。さらに還元が進み還元時間が約 40 min 以上になると還元鉄上に炭素の析出が起り始める。また還元温度が 700°C と 750°C の場合を比較すると、繊維状金属鉄の成長の程度に相違はみられなかつた。

つぎに H₂ 気流中で還元を行つた。Photo. 1(e) に H₂, 700°C で 15 min 還元した場合を示したが結晶の表面は滑らかであり金属鉄の突起の成長はごくわずかである。KOH の母液中で育成した雲母状 Fe₂O₃ 結晶を CO 気流中 750°C で 10 min 還元した場合を Photo. 1(b) に示したが、やはり雲母状 Fe₂O₃ 結晶の C 面上にも金属鉄の突起が成長する。以上の結果のように Na₂O を固溶した雲母状 Fe₂O₃ 単結晶も K₂O を固溶

したのも、結晶の C 面上に繊維状金属鉄あるいは突起が還元過程に成長するという挙動を示した。

この理由はアルカリ金属イオンが Fe₂O₃ の格子中に欠陥をもたらし、そのため Fe₂O₃ の還元過程で Fe₂O₃ 結晶の C 面上に生成した鉄核に向かって Fe²⁺ イオンの拡散も容易になるため繊維状金属鉄あるいは突起の成長が促進されたものと考えられる。

4. 結 言

酸化鉄の異常還元膨脹におよぼすアルカリ金属の影響について検討するため、ナトリウム分またはカリウム分を固溶する雲母状 Fe₂O₃ 単結晶を試料に用い還元実験を行つた。

この結果アルカリ金属を固溶した雲母状 Fe₂O₃ 単結晶を還元すると、Fe₂O₃ 単結晶の C 面 (アルカリ分を含まない Fe₂O₃ 単結晶では繊維状金属鉄の成長はみられない) からも繊維状金属鉄あるいは突起が成長することがわかつた。したがつてアルカリ分を固溶する Fe₂O₃ 単結晶を還元すると結晶粒のほぼ全面から繊維状金属鉄が成長し、このためアルカリ成分は異常還元膨脹を促す原因の一つであると思われる。

アルカリ金属を固溶した MIO は前報⁹⁾ で用いた Fe₂O₃ 単結晶に比べ粒子が著しく小さい。結晶内の格子欠陥のみならず結晶粒子の大きさも表面化学反応と Fe²⁺ イオンの拡散との相互関係に影響をおよぼすことも考えられる。したがつてドーピングのない MIO を求めて、それを用いた実験との比較検討も大切であると著者らは考える。

文 献

- 1) H. ENDE, K. GREBE, and S. THAMALL: Stahl u. Eisen, 90 (1970), p. 667
- 2) 中沢孝夫, 佐々木稔, 伊藤 薫, 近藤真一: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1039
- 3) 佐山惣吾, 植田芳信, 西川恭則, 吉田雄次: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1477
- 4) 信岡聡一郎, 阿度和明: 工化誌, 69 (1966), p. 1899
- 5) 信岡聡一郎: 工業技術, (1973) 10, p. 48
- 6) 佐山惣吾, 植田芳信, 西川恭則, 信岡聡一郎, 阿度和明: 鉄と鋼, 62 (1976), S48
- 7) S. SAYAMA and Y. UEDA: Proceedings 1st International Conference on Compaction and Consolidation of Particulate Matter (1972), p. 89
- 8) S. SAYAMA, Y. SUZUKI, Y. UEDA, and S. YOKOYAMA: Trans. ISIJ, 19 (1979), p. 521