



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	メスバウア分光法によるポーキサイト中の鉄の結合状態の分析
Author(s)	諸住, 高; Morozumi, Takashi; 大塚, 雅晴 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 97, 73-82
Issue Date	1980-02-25
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41597">https://hdl.handle.net/2115/41597</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	97_73-82.pdf



## メスバウア分光法によるボーキサイト中の 鉄の結合状態の分析

諸住 高\* 大塚雅晴\* 大橋弘士\*

(昭和54年9月29日受理)

### Mössbauer Spectroscopic Determination of Chemical State of Iron in Bauxite

Takashi MOROZUMI Masaharu OTSUKA Hiroshi OHASHI

(Received September 29, 1979)

#### Abstract

The chemical state of iron contained in several kinds of bauxite, which are utilized as a raw material in the aluminum industry in Japan, were investigated by Mössbauer spectroscopy. The main compounds of iron were identified from the results, which showed variations of the Mössbauer absorption spectra with calcination and measuring temperature. Although the absorption intensities of the spectra differed significantly, major species identified were paramagnetic or superparamagnetic  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in all of these bauxite samples. The superparamagnetic  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  was found mainly in the gibbsite-type bauxite, but not in the boehmite/gibbsite-type or the boehmite-type bauxite. The Mössbauer absorption spectra of red mud and its calcined products were also given.

#### 1. 緒 言

ボーキサイトはアルミニウムの主要な製造原料であるが、多種類の不純物を多量に含み、とくに鉄は10~20%と、もっとも含有量の多い不純物元素のひとつとなっている。これらの不純物元素は、主要元素のアルミニウムが沈殿析出して鉱石化する際に、共沈して鉱石成分となったものであるが、その結合状態は鉱石の生成条件あるいはその後の履歴によって影響されると考えられるので、その研究は鉱石の特徴、成因などを知るうえでの有益な資料を提供するものと期待できる。

主要元素であるアルミニウムとは違って、これらの不純物は量的にX線回折を適用するのに不足気味であり、同定は困難である。しかし、鉄の場合はメスバウア分光法によって原子価ならびに他元素との結合状態が推定でき、X線回折などとは違った意味での構造分析上の有益な情報が得られる可能性がある。

そこで、現在、国内で利用されている主要な熱帯産ボーキサイトを測定対象として、メスバウア分光吸収スペクトルの測定を試みた。著者らは、この方法によって、鉄銹に含まれる主要な第二鉄化合物の同定に関する研究を行っており<sup>1)</sup>、その知見を参考にして、これらのボーキサ

\* 原子炉材料学講座

トに含まれる鉄化合物の主要な結合状態を明らかにし、アルミニウムの結合状態との相関性を示した。さらに、試料の加熱処理などによる鉄の結合状態の変化についても論述した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

我が国で主要なアルミナ製造原料として使用されている熱帯産のボーキサイトの中から、ゴープ、ビンタン、フィジィ、コマルコおよびシーバの5種類\*について測定を行った。このうち、ビンタンとシーバの産地はシンガポール南方とマレイ半島南東海岸であって、ともにマレーシア系であり、ゴープとコマルコはそれぞれオーストラリアの北部地方とケープ・ヨーク産、またフィジィはメラネシア系である。いずれも、アルミニウムはギブサイトまたはペーマイトの形である。

各試料の鉄含有率は試料を提供してくれた製錬工場の分析によれば、ゴープ産は約18%、ビンタン約12%、フィジィ約21%、コマルコ約12%およびシーバ約11%であって、10~20%の範囲である。

赤泥試料はビンタン島とゴープの両原料を使用する製錬工場から提供された、両原料の赤泥の混合物であって、鉄の含有率は約50%である。

230°Cと350°Cの焼成は、横型の管状電気炉を使用し、アルミナのポートにのせて行った。炉温は最初10°C/minの速度で昇温し、その後所定温度において10分間保った。

### 2.2 測定装置と操作

等加速度線源加振器、Xe-CH<sub>4</sub>封入比例計数管、<sup>1</sup>メスバウエー分析器と512チャンネル波高分析器からなる測定体系と、線源に10 m Ciの<sup>57</sup>Coを使用し、14.4 keV  $\gamma$ 線の共鳴吸収スペクトルを測定した。線源の対試料速度の振幅は±12 mm/secの範囲内とした。

試料はいずれも粉碎、気乾の状態で、3 cm<sup>2</sup>の窓をもつアルミニウム枠の中にスコッチテープで挟んでマウントした。マウント量は1 cm<sup>2</sup>あたり鉄として約30 mgになるようにした。

測定温度は室温のほか、液体窒素温度でも行い、四極子分裂型のピークが磁気分裂型に変化するかどうかを確認した。測定データは計算機処理を行い<sup>2)</sup>、S/N比の向上をはかった。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 室温における測定結果

室温において、各ボーキサイト試料のメスバウエー吸収スペクトルを測定した結果をFig. 1に示した。これらについて、2本一組の四極子分裂型と6本一組の磁気分裂型の吸収ピークが存在することがわかった。

両型のスペクトルについて諸パラメータ値を求めてみると、各試料ともあまり大きな差がない。磁気分裂型のスペクトルはフィジィを除く4試料にみられたが、異性体シフト値は0.3~0.5 mm/sec、四極子分裂値はシーバ産の-0.36 mm/secを除き、いずれも-0.08 mm/sec前後、内部磁場は480~530 kOeの範囲にあった。また、四極子分裂型のスペクトルは5試料にいずれも認められたが、異性体シフトは0.25~0.50 mm/sec、四極子分裂は絶対値で0.53~0.69 mm/secの範囲にあった。したがって、それぞれの型のスペクトルの原因物質は、各試料とも共通であることが、まず推論される。

それぞれのスペクトルの強度そのものと、両型のスペクトルの強度比は試料によって著しく

\* 産地名または社名によって表示してある。

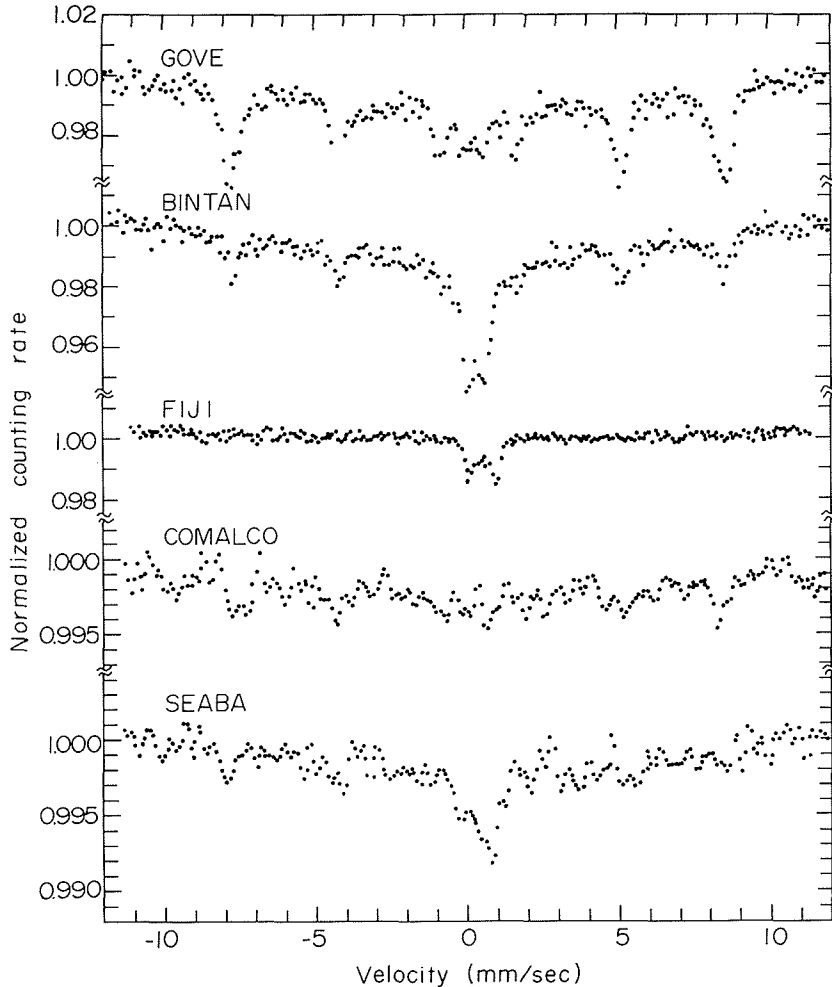


Fig. 1. Mössbauer absorption spectra of bauxite measured at room temperature.

異なっており、それらの原因物質の含有率と、それらの中における鉄と他物質の間の結合の強さにかなり差があることを示唆している。たとえば、ビンタン産の試料は磁気分裂型が弱く四極子分裂型が強いのに対し、ゴープ産の場合は逆に四極子分裂型が弱く磁気分裂型が優勢になっている。フィジ産はほとんど四極子分裂型であるが、全体として上の2試料にくらべるとスペクトル強度は弱い。コマルコとシーバの両試料は、いずれも磁気分裂型が優勢であるが、スペクトルの強度が著しく弱く、結合の弱さを示唆している。

上述の異性体シフトの大きさは、3価の鉄のスピン  $S=5/2$  の上限に相当しており、基本的にはボーキサイト中の鉄分が第2鉄として分析されることと合致している。そのパラメータ値についても、第2鉄の酸化物もしくはオキシ水酸化鉄のそれと一致している。これらの諸パラメータ値は鉄の結合状態の微妙な変化を反映しているが、基準的な物質の場合でも多少の変動がみられ、まして、本研究のような複雑な試料の場合にはそれについて論ずることはあまり意味がない。しかし、比較に使った酸化物あるいはオキシ水酸化物の調製ならびに処理条件によって生ずるバラツキの範囲内にあったことを指摘しておく必要がある<sup>1)</sup>。

マグネタイトに特有な複雑なスペクトルはいずれの試料にも認められないので、このスピネル化合物の存在は全くないことは明らかである。

鉄がケイ酸などのアニオンと結合する場合も天然にはみられる。たとえば、Herzenberg<sup>3)</sup>によれば、海中の堆積物あるいは生成した岩石中にオリビン ( $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_2$ ) などによる四極子分裂スペクトルが観測されている。しかし、その四極子分裂は 2.0 mm/sec 以上であって、前述のポーキサイト試料の場合にくらべてかなり大きい。

吸着状態にある鉄のスペクトルについても、基質がアルミナであるかケイ酸質であるかによって、異性体シフト値がかなり違うことが知られている。Hobson と Campbell<sup>4)</sup>によれば、硝酸鉄をシリカゲルに吸着させた鉄触媒について、四極子分裂型のスペクトルが観測され、異性体シフトは  $1.876 \pm 0.017$  mm/sec とかなり大きい。一方、Flinn と Ruby<sup>5)</sup>によれば、 $^{57}\text{Fe}$ 濃縮鉄を塩酸に溶解して  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  に吸着させた場合にも四極子分裂型のスペクトルが得られるが、四極子分裂の値は 0.053 mm/sec である。

以上の結果から、ポーキサイト中の鉄はケイ酸などの影響を受けず、第2鉄酸化物またはオキシ水酸化物の形である可能性が強いことがまず推論される。

### 3.2 液体窒素温度における測定結果

既存のデータと比較して、磁気分裂および四極子分裂を示す物質として次の各物質が予想された。

まず、磁気分裂型の物質として  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と  $\alpha\text{-FeOOH}$  が考えられるが、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の内部磁場の約 520 kOe にくらべ  $\alpha\text{-FeOOH}$  は 380 kOe と著しく小さく、ポーキサイトのそれは前者に近いので、後者の可能性は著しく少ない。

四極子分裂型のもは  $\beta$  および  $\gamma\text{-FeOOH}$  などのオキシ水酸化鉄のほか、微粒子 (たとえば 100 Å 以下) である超常磁性  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (または  $\alpha\text{-FeOOH}$ ) が考えられる。超常磁性の  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の存在は、鉄分がアルミナ上に高度に分散していることを示すし、 $\beta\text{-FeOOH}$  は塩化物を多量に含み、その影響下に生成したことを示唆する。それらの同定は鉱石の成因を考える場合の重要な情報となる。後二者は  $\gamma\text{-FeOOH}$  と異って、Curie 点が室温と液体窒素温度の間にあるので、常温では四極子分裂型であるが、液体窒素温度では磁気分裂型となる。前述の四極子分裂型スペクトルの原因物質が上のいずれであるかを判定する目的で、液体窒素温度における測定を行い、Fig. 2 の結果を得た。

それぞれの試料について特徴点を示すと次のとおりである。

ゴープ産試料:

四極子分裂型はほとんど消滅、磁気分裂型のみとなる。

ビンタン産試料:

四極子分裂型は大部分消滅、計算機データ処理により痕跡を認める。磁気分裂型優勢。

フィジ産試料:

四極子分裂型はほとんど消滅、磁気分裂型のみとなる。

コマルコ産試料:

四極子分裂型は消滅し、磁気分裂型のみとなる。

シーバ産試料:

四極子分裂型も磁気分裂型もともに極めて弱い。データ処理により両型のスペクトルの痕跡を認める。

したがって、いずれの試料においても、四極子分裂型のピークにたいし  $\gamma\text{-FeOOH}$  の寄与は

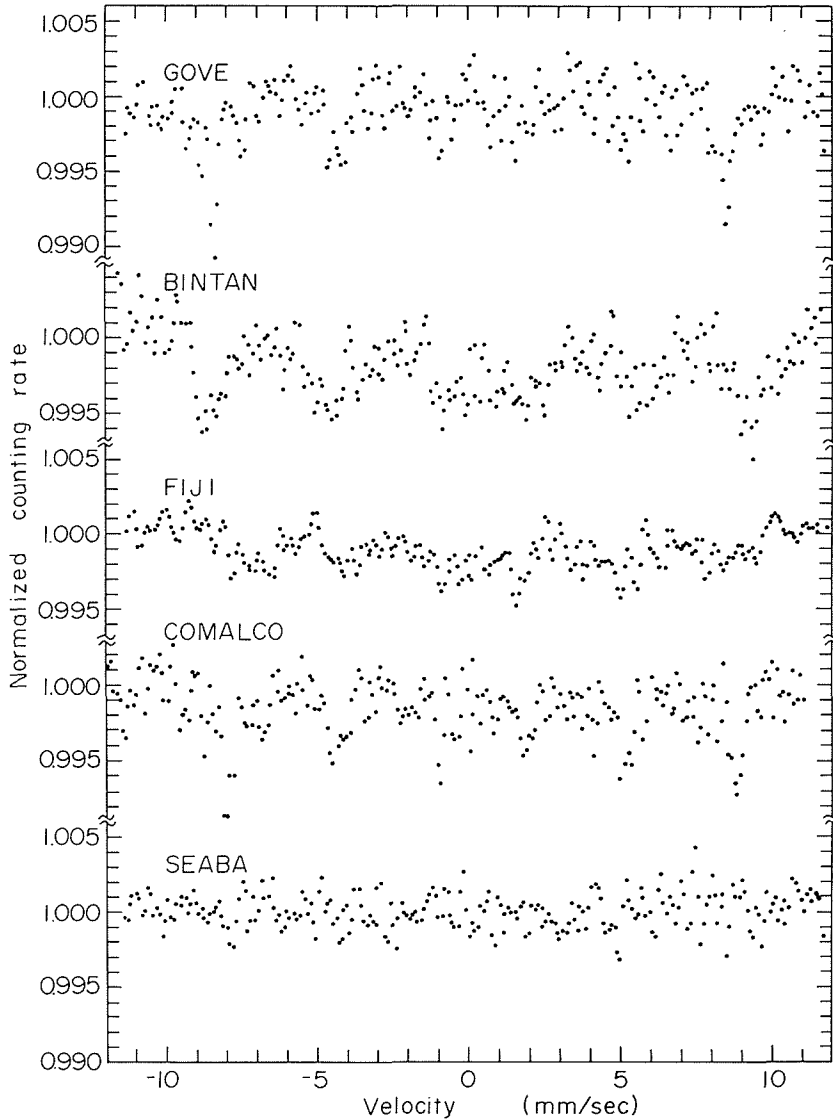


Fig. 2. Mössbauer absorption spectra of bauxite measured at liquid nitrogen temperature.

ほとんどなく、 $\beta$ -FeOOH か超常磁性の  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> によるということになる。後二者のいずれによるかは次項においてさらに検討を加えた。

### 3.3 焼成効果

$\beta$ -FeOOH と超常磁性の  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の区別は 400°C 以下の各温度における焼成による挙動の差違によって可能であることを既報<sup>1)</sup> に示した。要約すると次のとおりである。

$\beta$ -FeOOH の場合は 100°C から 250°C までの焼成により、ピーク強度が温度に比例して急速に減少し、250°C においては 1/10 以下になり、300°C までに完全に消滅する。400°C 付近で  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を生成し、磁気分裂型のスペクトルを生ずる。

超常磁性の  $\alpha$ -FeOOH はやや広がった 2 本ピークを示すが、250°C に加熱すると超常磁性の

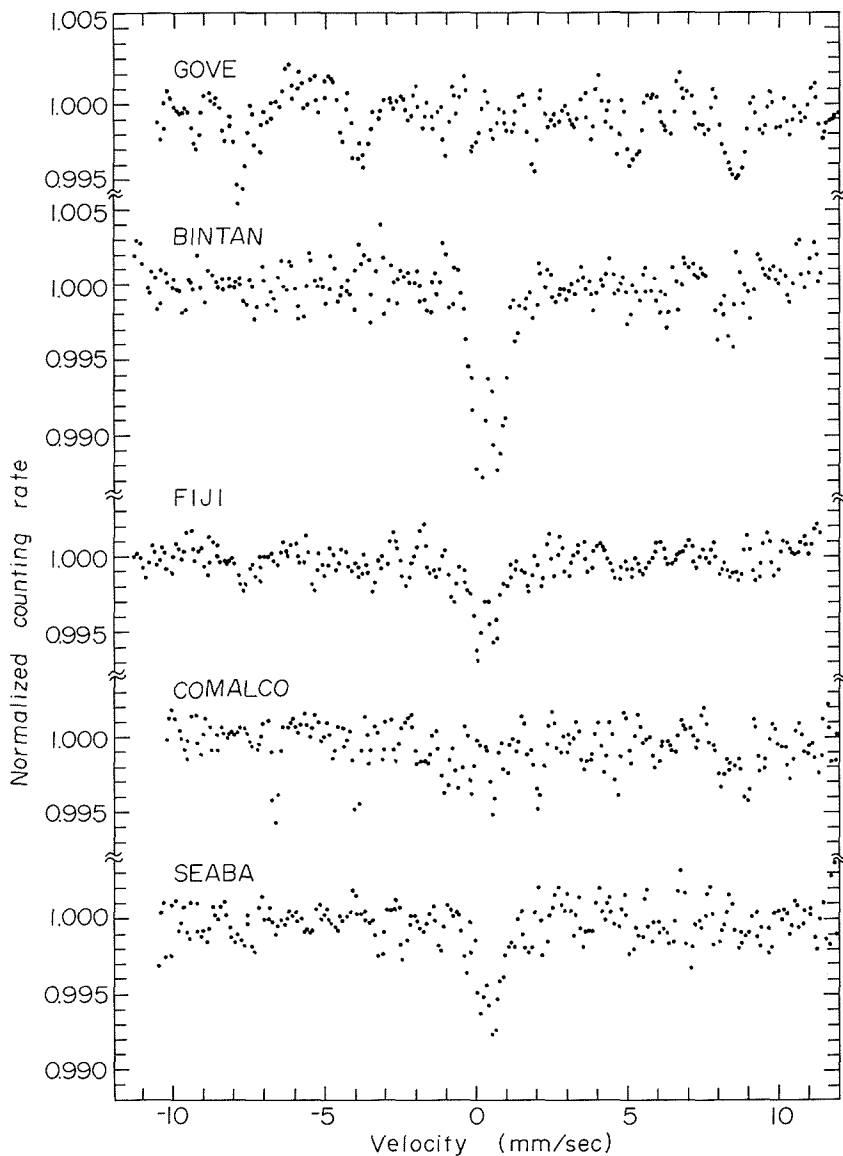


Fig. 3. Mössbauer absorption spectra of bauxite calcined at 230°C and measured at room temperature.

$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  となってピーク高をほとんど減ぜず鋭い2本ピークとなり、弱い磁気分裂型のピークを伴うようになる。これより高い温度では結晶成長とともに、磁気分裂型スペクトルの強度を少しずつ増すが、四極子分裂型のピークは400°C程度の加熱ではまだ若干残留する。すなわち、 $\beta$ - $\text{FeOOH}$ の四極子分裂型ピークにくらべると加熱にたいしかなり安定である。

以上のような加熱にたいする安定性によって両物質の同定を行うため、230°Cと350°Cにボーキサイトを加熱し、常温測定の本メスバウエー・スペクトルを比較した。Fig. 3とFig. 4に測定結果を示した。これを要約すると次のようである。

ゴープ産試料：

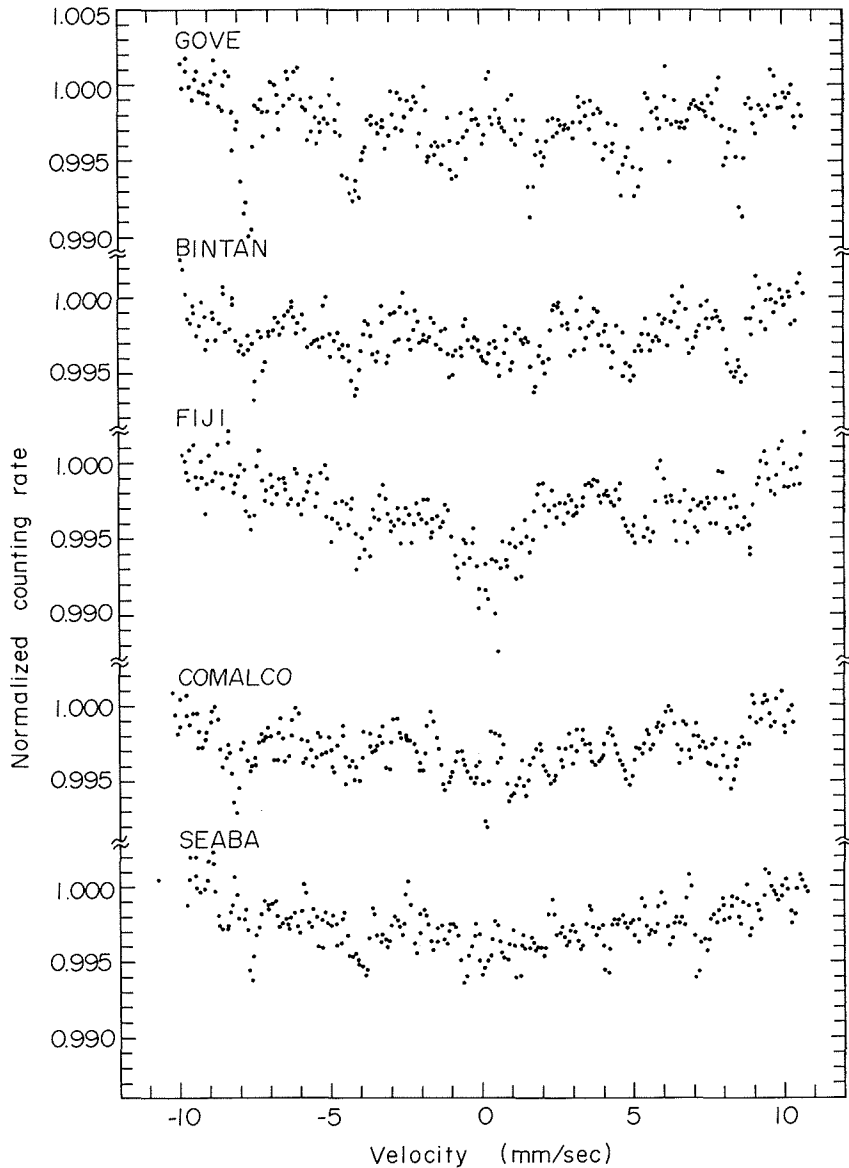


Fig. 4. Mössbauer absorption spectra of bauxite calcined at 350°C and measured at room temperature.

230°C 加熱で四極子分裂型ほとんど消滅，弱い磁気分裂型のみとなる。350°C で後者若干強度を増す。

ピンタン産試料：

230°C 加熱では四極子分裂型優勢，磁気分裂型ほとんど見えず，350°C で四極子分裂型弱まり，後者優勢となる。

フィジ産試料：

230°C, 350°C とともに両型のピークが弱いままで共存する。

コマルコ産試料：

230°C, 350°Cともにピーク著しく弱い, データ処理により両型のピーク検出。

シーバ産試料:

230°Cでは四極子分裂型が主で, 350°Cではこれが消滅し, 弱い磁気分裂型に変わる。

### 3.4 鉄化合物の同定結果

以上の3節にわたる測定結果をまとめて, 各試料中の鉄化合物を同定した結果はTable 1に示すとおりである。いずれの場合も通常の $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>か超常磁性の $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が主要な結合状態であるとの結論がえられた。

Table 1. Iron compounds identified in bauxites

Origin	Major compound	Trace compound
GOVE	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\beta$ -FeOOH
BINTAN	ordinary and superparamagnetic $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ -FeOOH
FIJI	superparamagnetic $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
COMALCO	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	superparamagnetic $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SEABA	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ -FeOOH

このような差違は $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粒子径の大小に帰するが, ボーキサイトの主成分であるアルミナの形態の差とも次のような関連があることがわかった。以上の各試料は, アルミニウムについてはギブサイト( $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>)かペーサイト(AlO(OH))のいずれかである。ビンタンとフィジはギブサイト系であり, ゴーブはギブサイトを主成分とするがペーサイトが数%程度混入しており, また, コマルコとシーバはともにペーサイト系とされている。ギブサイトは低温安定型で120°Cを超えると脱水してペーサイト化する。実験室的には200°Cに加熱すると完全にペーサイトに変えることができる。

Table 1に示した鉄の形態と比較すると, 超常磁性の $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が優勢なボーキサイトはいずれもギブサイト系であり, ペーサイトを主成分あるいは混入する試料においては鉄は $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>となっている。ギブサイト系にくらべペーサイト系がより高温を経験しているとすれば,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶粒度の成長も説明しやすい。比較的近い産出地であっても, アルミニウムのみならず, 鉄の結合形態に差が現われることは興味深い。

### 3.5 赤泥ならびに加熱生成物のメスバウア吸収スペクトル

赤泥はボーキサイトからアルミニウムを高温の苛性アルカリ処理によって抽出したあとの残渣であって, その中には鉄その他の不純物が濃縮されている。省資源の見地からその利用が重視, 検討されている。原料ボーキサイトにくらべ鉄はかなり高く濃縮されており, 利用するにあたってその存在形態と加工による変化が注目される。

赤泥の一例とその二, 三の加熱生成物についての測定結果をFig. 5に示す。

前述のように, この赤泥はビンタン産とゴーブ産の両原料を使用する工場から得たものである。四極子分裂型と磁気分裂型の両ピークが混在した。両型の強度の相対比は両ボーキサイトの中間にあり, 各ピークのパラメータ値もほとんど一致している。また, 四極子分裂型のピークは液体窒素温度の測定では消滅する。230°Cに加熱した場合, ピーク強度は若干減ずるが, 四極子

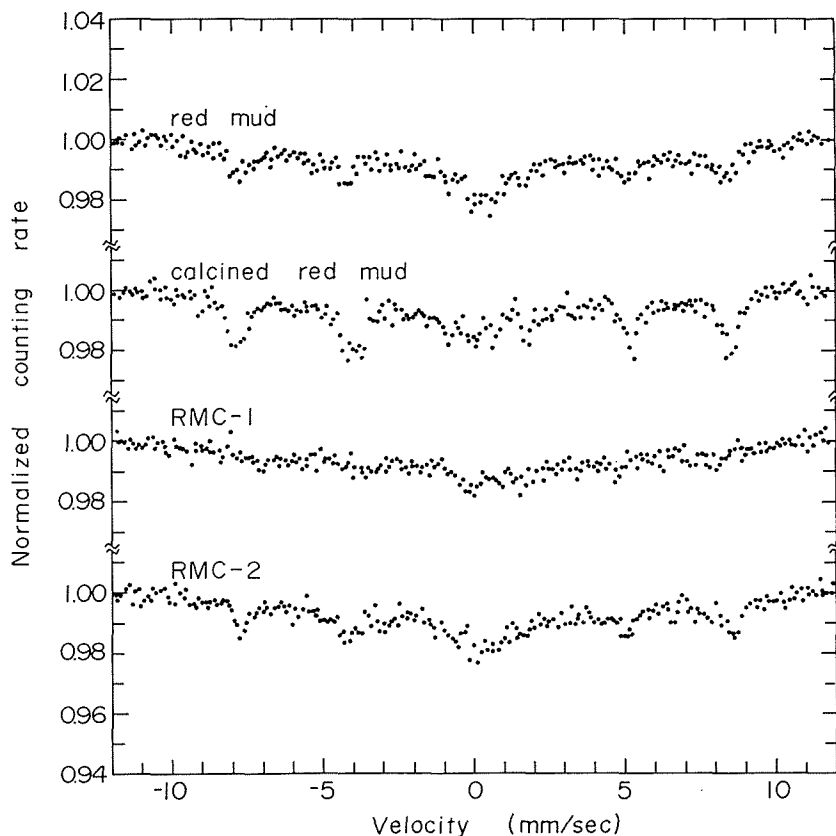


Fig. 5. Mössbauer absorption spectra of red mud and its calcined products measured at room temperature.

分裂型は磁気分裂型に優越する。350°Cの加熱では前者が減じて後者が増大するため、後者が優越するようになる。しかし、四極子分裂型もいくらか残留する。これらの挙動は両原料の特性を折半したもので、結論として、アルミナ抽出工程によって鉄の形態がほとんど変化しないことがわかる。

Fig. 5には赤泥を高温加熱あるいは特殊処理した生成物のスペクトルも併記されている。1180°Cに単純に加熱した場合には、スペクトルの中央にある四極子分裂型ピークは赤泥にくらべて著しく減じ、替って磁気分裂型ピークが著しく増大している。これは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶成長を示している。ブラック・グレイン(RMC-1)は1180°C加熱後に、750°Cである有機物で還元処理したものであるが、後者の処理によって $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が再び消滅し、その結晶状態が不明確になることが示されている。ブラックサンド(RMC-2)は詳細不明の条件で赤泥を加工した製品であるが、赤泥とほとんど同じスペクトルを示し鉄の結合状態に変化がないことを示している。

#### 4. む す び

アルミニウム製錬の原料であるボーキサイト5種類について鉄の結合状態を明らかにするため、メスバウアー吸収スペクトルを測定し、測定温度と焼成による変化から主要な鉄化合物の同定を行った。

ボーキササイトの産地によって、スペクトルが著しく異なることが明らかにされたが、主要な

存在形態は  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が極く微粒子の超常磁性  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  であることが明らかにされた。その他の酸化物、オキシ水酸化物は痕跡またはほとんど認めなかった。また、 $\text{SiO}_2$  などとの結合も認めなかった。

超常磁性  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  はギブサイト系のポーキサイトに存在し、ペーマイト系を主体、または混在するポーキサイトは常磁性の通常の  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が主であった。

謝 辞 本研究に使用したポーキサイト試料等を提供していただき、種々の御教示をいただいた日本軽金属株式会社苫小牧工場および清水工場の各位に謝意を表す。

#### 文 献

- 1) T. Morozumi, M. Otsuka, and H. Ohashi: *Boshoku Gijutsu*, **28** 617 (1979).
- 2) 大塚雅晴, 大橋弘士, 諸住 高: 北大工学部研究報告, **No. 88**, 81 (1977).
- 3) C. L. Herzberg: "The Mössbauer Effect and Its Applications in Chemistry", p. 209 (1964) Consultants Bureau.
- 4) M. C. Hobson, Jr. and A. D. J. Campbell: *J. Catal.* **8**, 294 (1967).
- 5) P. A. Flinn and S. L. Ruby: *Science*, **143**, 1434 (1964).