

## 電子ビームを利用した高リン鉱石からの脱リン技術の新規開発

大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 小西 宏和

### 1. 緒言

#### 1.1 鉄鉱石中のリン

鉄鋼材料の原料である鉄鉱石、石炭は日本国内では採掘されておらず、主に豪州など海外からの輸入に頼っている<sup>1)</sup>。鉄鉱石には酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、酸化マグネシウム、リンおよび硫黄等の脈石成分が含まれている<sup>2,3)</sup>。近年の中国をはじめとした世界的な鉄鉱石の需要増加により<sup>4)</sup>、不純物濃度が低い高品位鉄鉱石の枯渇が進行している。高品位鉄鉱石が枯渇した場合、より不純物（脈石成分）濃度の高い低品位鉄鉱石を使用する必要がある。その中でもリンは鋼中に偏析して粒界破壊を起こし、割れを生じる原因となるため<sup>5)</sup>、0.005 mass%以下にリン濃度を制御しなければ、自動車や高压容器、LNG用タンクなどの一部の製品に利用されている高強度高級鋼を製造できなくなる。現在、高炉プロセスで使用される鉄鉱石中のリン濃度は0.1 mass%未満であるが、今後0.1 mass%以上含まれる鉄鉱石から、高強度高級鋼を製造する技術を確認する必要があると予想されている。2030年には鉱石中リン濃度が現在と比較して42 %上昇し、+ 0.051 mass%となることが予想されている<sup>6)</sup>。リンが0.1 mass%以上含まれる高リン鉱石から、高強度高級鋼を製造する技術を確認することが出来れば資源の劣質化を解決できると考えられる。

これまでの脱リン処理は、高炉から出銑した溶銑を製鋼プロセスにおいてスラグ相への分配、脱ガス化など多くの手法が実用化されてきた。しかし、溶銑と溶鋼中に溶解したリンを完全には除去できず、最終的に固相で均一分散させている。今後、溶銑中のリン濃度が増加した場合、現在の製鋼プロセスにおける脱リン能力だけでは、リン濃度を求められる基準より下げることが難しくなる可能性がある。そのため、高炉装入前にリンを除去する必要がある。また排出されるスラグはセメントや道路のアスファルトなどに使用されるため<sup>7)</sup>付加価値が低く、副産物の付加価値を高めるという意味でも鉱石からの脱リンは非常に重要である。リンは農業では肥料に使われる元素であり限られた資源でもあるため枯渇が心配されている<sup>8,9)</sup>。全世界での人口増加に伴う食糧需要の増加へ対応するためにも鉄鉱石中から回収し資源化されることが期待されている。日本はリン鉱石としてリンを年間11万トン輸入している。一方で輸入された鉄鉱石中に含まれるリンは年間7.7万トンである<sup>10)</sup>ためリン資源の効率化が期待できる。

C. Chengら<sup>11)</sup>は鉱石中のリンを還元中に $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 相へ濃化させ、電気パルスで粉碎し除去する研究を行っている。H. Kuboら<sup>12)</sup>は炭材と混合し加熱（直接還元）後、気体のリンへと還元し除去を試みている。M. J. Fisher-White ら<sup>13)</sup>は、NaOH水溶液中350 °Cで鉱石からリンを抽出し除去を試みている。また、雀部ら<sup>14)</sup>は高リン鉱石から還元ガス雰囲気中でリンをガス化除去する研究を行っており、本研究室でも、気相法による脱リンプロセス

の研究・開発が行われてきた。このように、鉍石からの脱リンを目指した研究は盛んに行われている。しかし、コストや工程の観点から最適な方法は確立されていない。

## 1.2 電子ビームの原理と利点

電子ビームは、電子銃で生成される。電子銃では、タングステンあるいは LaB<sub>6</sub>、CeB<sub>6</sub> 等で構成される陰極の加熱で発生する熱電子を加速させることで電子ビームを生成する。電子ビームは磁界コイルにより収束・偏向され、真空中で照射される。なお、真空を要することは電子ビーム照射の短所に挙げられる。一方で、真空中での照射には雰囲気ガスを含む酸素や水蒸気による酸化や窒化等の汚染を防ぐ長所もある。以上のことを踏まえ、新規の手法として、電子ビームによる酸化物の還元、不純物の除去を目指す。電子ビームは、瞬間的な温度上昇が可能であるため、一時的に高温非平衡状態にすることができる。さらに真空中で照射するので、リンも通常より低温でガス化する可能性がある。

## 1.3 研究目的

本研究の目的は電子ビームを利用した高リン鉍石からの脱リン技術の新規開発であり、異なる種々の条件で、電子ビームを照射し、不純物除去と酸化鉄の還元の可能性を検証とした。

## 2. 実験方法

### 2.1 表面加工用電子ビーム装置を用いた照射実験

#### 2.1.1 実験試料

酸化鉄還元実験試料として、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焼結タブレット（高純度化学、φ10 mm、高さ 5 mm）を用いた。不純物（リン化合物）除去実験試料として、鉄鉍石に含有されている可能性があるリン化合物である Ca<sub>5</sub>(OH)(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の試薬を用いて模擬高リン鉄鉍石を作製した。それぞれの試薬と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を混合した際にリン濃度が 10 mass% になるように試薬を調整し、乳鉢で十分混合した。混合した試料 2 g を、ステンレス製のダイスを用いて約 50 MPa で 3 分間一軸圧粉することでタブレット状に成型した。その後、ボックス炉にて、大気圧条件下で 1200 °C、24 時間焼結させた。作製方法の概略図を Fig. 1 に示す。他に、豪州産の高リン鉄鉍石粉末試料 2 g を、ステンレス製のダイスを用いて約 50 MPa で 3 分間一軸圧粉することでタブレット状に成型し、その後、ボックス炉にて、大気圧条件下で 1200 °C、24 時間焼結させた。使用した豪州産高リン鉄鉍石の組成を Table 1 に示す。

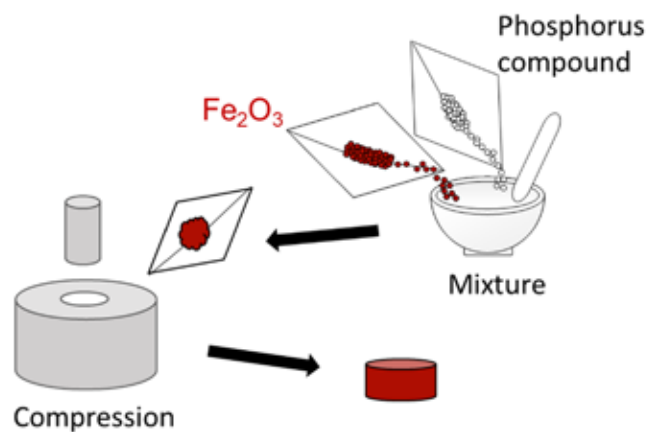


Fig. 1 Procedure for preparing reagent  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and phosphorus compound mixed tablets

Table 1 Composition of iron ore (mass%)

T-Fe [mass%]	P [mass%]	$\text{SiO}_2$ [mass%]	$\text{Al}_2\text{O}_3$ [mass%]	L.O.I. [mass%]
60.80	0.185	2.38	2.35	7.40

### 2.1.2 実験装置

実験は、岐阜県産業技術総合センターにて、表面加工用の電子ビーム加工機（EB300 電子ビーム PIKA 面加工装置 EBM ソディック）を用いて照射を行った。電子ビーム加工機を Fig. 2 に示す。Fig. 3 に示す治具に後述する試料をねじで固定し、加工ステージにセットした。



Fig. 2 Electron beam machine

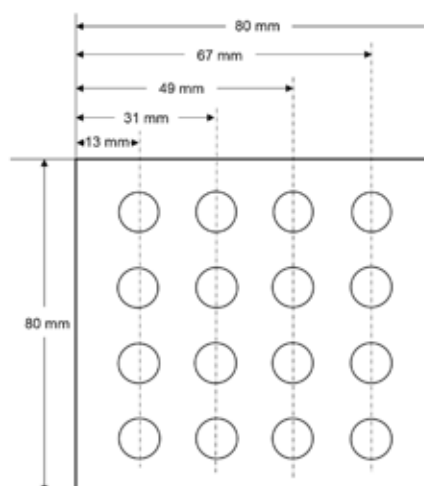


Fig. 3 Dimension of jig for electron beam scanning experiment

### 2.1.3 照射条件

加工室内部は一度真空にしたのち、Ar ガスを注入して 0.05 Pa に保った。装置のセットアップが完了した後、酸化鉄還元試料に対して、Table 2 に示す 6 通りの加速電圧、繰返し回数の組み合わせでビームを照射した。また、不純物除去実験試料、高リン鉄鉱石試料に対して、Table 3 に示す通りの加速電圧、繰返し回数の組み合わせで電子ビームを照射した。

Table 2 Electron beam parameter

	Acceleration voltage [kV]	Number of beam scanning
(a)	10	1
(b)	10	20
(c)	20	1
(d)	30	1
(e)	30	5
(f)	30	20

Table 3 Electron beam parameter

	Acceleration voltage [kV]	Number of beam scanning
(a)	10	20
(b)	30	1
(c)	30	30

## 2.2 電子ビーム照射試料の分析方法

### 2.2.1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焼結タブレット試料

電子ビーム照射を行っていない試料と、各条件で照射を行った試料の表面を光学顕微鏡 (DSX1000 OLYMPUS) を用いて観察した。また XRD プロファイルを測定した。測定条件は  $2\theta = 20 \sim 70^\circ$ 、スキャンスピードは  $2^\circ/\text{min}$  とした。電子ビーム照射を行っていない

試料と、 $V = 10 \text{ kV}$ ,  $N = 20$  回で照射を行った試料に対して、X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) (ESCA-3400 島津製作所) で試料表面の  $\text{Fe}^{2+}$  イオンと  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの存在割合について調査した。

### 2.2.2 リン化合物添加 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 焼結試料

電子ビーム照射を行っていない試料と、各条件で照射を行った試料の表面を光学顕微鏡を用いて観察した。また、結晶構造を XRD 測定装置を用いて、解析を行った。測定条件は  $2\theta = 20 \sim 70^\circ$ 、スキャンスピードは  $2^\circ/\text{min}$  とした。照射前後の試料に対して、試料の表面を XRF によって Fe, P, Ca, O 濃度を測定し、照射前の相対リン濃度  $W_{\text{P, initial}}/W_{\text{Fe, initial}}$ 、照射後の相対リン濃度  $W_{\text{P, final}}/W_{\text{Fe, final}}$  を求めた。試料の場所によってリン濃度が異なるためタブレットの位置を少し変えながら複数箇所分析した。分析精度を良くするため、P は  $1^\circ/\text{min}$  で、Fe, Ca, O は  $10^\circ/\text{min}$  で測定した。ここで、鉄の濃度を基準としたのは、還元前後で変化しないからである。また  $W_{\text{P}}$ ,  $W_{\text{Fe}}$  はリン、鉄の質量パーセント濃度 (mass%) を、initial は実験前、final は実験後の値を示している。

### 2.2.3 豪州産高リン鉄鉱石試料

電子ビーム照射を行っていない試料と、各条件で照射を行った試料の表面を光学顕微鏡を用いて観察した。リン化合物添加  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  焼結試料の分析方法と同様に、XRD による結晶構造の解析と XRF を用いた元素分析を行った。

## 2.3 横型電気炉を用いた真空加熱実験

### 2.3.1 実験装置

本実験は真空加熱実験を Fig. 4 に示す試験用高温管状電気炉 (FT-1650-60R FULL-TECH) を用いて行った。装置概略図を Fig. 5 に示す。反応管はアルミナ製で内径 50 mm、長さ 1000 mm である。雰囲気制御用のガスが均一に流れるように、反応管内のガス供給口付近に円柱状の多孔質材料を設置した。反応管から排出されたガスは、水分吸収用のソーダライムを充填した洗浄瓶、逆流防止用の洗浄瓶、シリコーンオイルを入れた洗浄瓶を順次通過して大気に放出される。真空時は、真空ポンプ (FTVE-225 FULL-TECH) を用いて排気を行った。



Fig. 4 Photograph of electric furnace

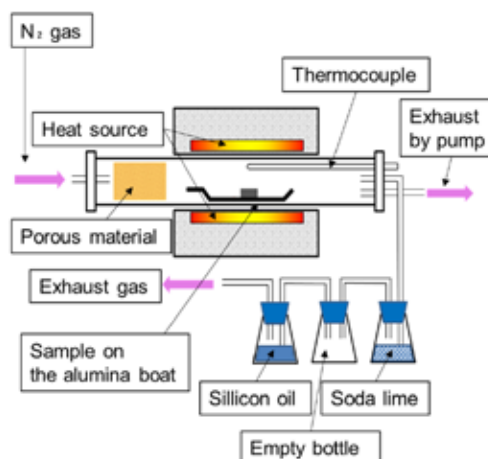


Fig. 5 Schematic diagram of electric furnace

### 2.3.2 実験試料

不純物（リン化合物）除去実験試料として、2.1.1 項と同様の方法で作製した試料を用いた。

### 2.3.3 実験条件

実験温度は 1473 K とし、昇温時間は 2 h とした。昇温時と降温時は試料の酸化を防ぐため、N<sub>2</sub> ガス（500 mL/min (s.t.p.)）を流した。N<sub>2</sub> のガス流量は、マスフローコントローラー（FTMFC-2500 FULL-TECH）を用いて制御した。昇温が完了した段階で、真空ポンプを用いて、排気を開始した。降温開始時に排気を終了し、N<sub>2</sub> ガスを再び流した。

### 2.3.4 分析方法

実験前後の試料に対して、XRF 分析を行い、リン濃度を調べた。その後、実験前後の相対リン濃度を同項で述べた方法で求めた。

### 3. 実験結果

#### 3.1 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 焼結タブレットへの電子ビーム照射

2.1.3 項で示した照射条件（出力，繰返し回数）にて照射を行った試料の表面の光学顕微鏡観察像を Fig. 6 (a) ~ (g), Fig. 7 (a) ~ (g) に示す. 照射前の試料表面には,  $50\ \mu\text{m}$  程度の空孔が多くみられ, 酸化鉄粉末の境界が明瞭である. 照射条件  $V=10\ \text{kV}$ ,  $N=1$  回の試料表面は,  $50\ \mu\text{m}$  程度の空孔が見られ, 酸化鉄粉末の境界が明瞭で, 未照射試料表面と大きな違いは見られなかった. その他の条件で照射を行った試料表面は, 表面に凹凸は見られるものの, 先述の 2 つの試料表面のような空孔は見られず, さらに倍率の高い画像からは, 全体的にひびが入ったような表面形状になっている.

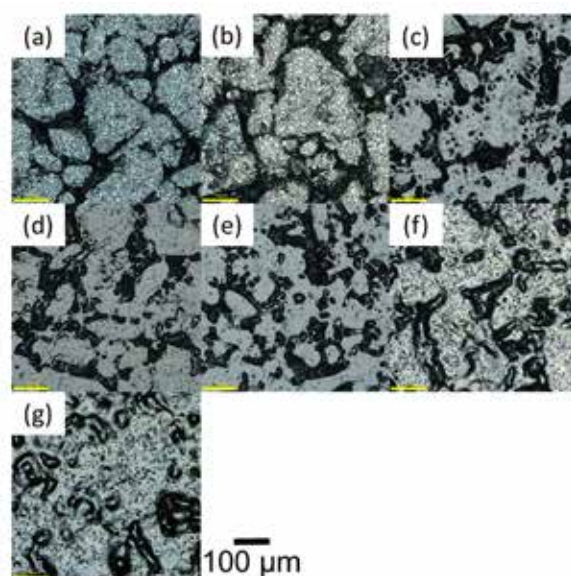


Fig. 6 Laser microscope images of the surface of sample of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (a) before beam scanning, (b) acceleration voltage and number of beam scanning are 10 kV and 1 time respectively, (c) acceleration voltage and number of beam scanning are 10kV and 20 times respectively, (d) acceleration voltage and number of beam scanning are 20 kV and 1 time respectively, (e) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 1 time respectively, (f) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV, 5 times respectively, (g) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 20 times respectively

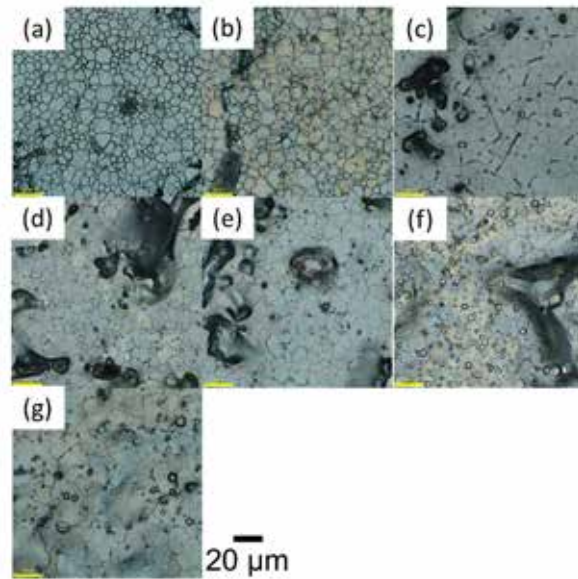


Fig. 7 Laser microscope images of the surface of sample of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (a) before beam scanning, (b) acceleration voltage and number of beam scanning are 10 kV and 1 time respectively, (c) acceleration voltage and number of beam scanning are 10kV and 20 times respectively, (d) acceleration voltage and number of beam scanning are 20 kV and 1 time respectively, (e) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 1 time respectively, (f) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV, 5 times respectively, (g) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 20 times respectively

次に、照射を行っていない試料、照射を行った試料に対して、XRD 回折プロファイルを測定し、構造解析を行った。測定した回折プロファイルを Fig. 8, Fig. 9 に示す。



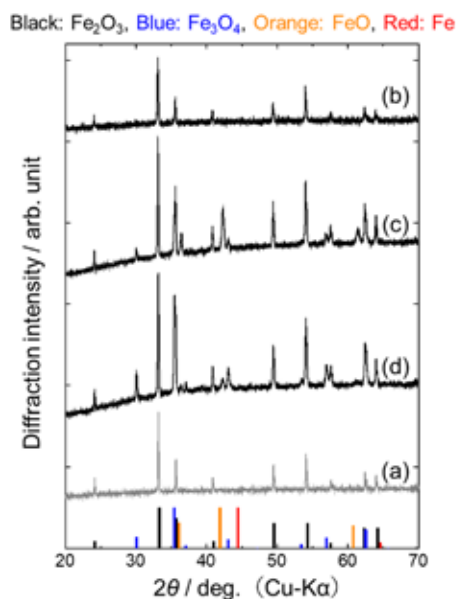


Fig. 8 XRD patterns of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sample after electron beam scanning (a) before beam scanning, (b) acceleration voltage and number of beam scanning are 10 kV and 1 time respectively, (c) acceleration voltage and number of beam scanning are 10kV and 20 times respectively, (d) acceleration voltage and number of beam scanning are 20kV and 1 time respectively

照射条件  $V=10\text{ kV}$ ,  $N=1$  回の試料は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の回折ピークのみを示した. 照射条件  $V=30\text{ kV}$ ,  $N=1$  回,  $V=30\text{ kV}$ ,  $N=20$  回の試料からは,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に加え,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の回折ピークを示した. 照射条件  $V=10\text{ kV}$ ,  $N=20$  回,  $V=20\text{ kV}$ ,  $N=1$  回,  $V=30\text{ kV}$ ,  $N=5$  回の試料からは,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に加え,  $\text{FeO}$  の回折ピークを示した.

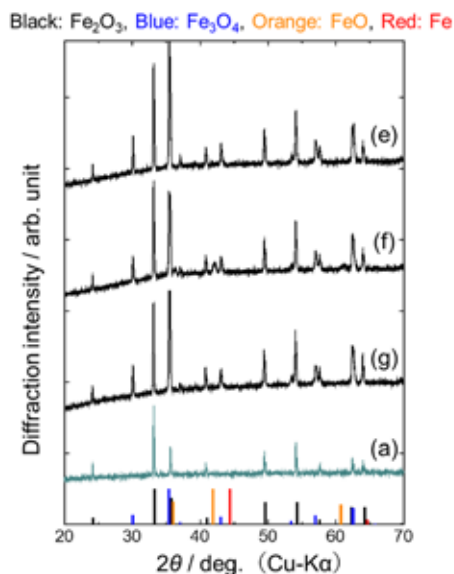


Fig. 9 XRD patterns of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sample after electron beam scanning (a) before beam scanning, (e) acceleration voltage and number of beam scanning are 30kV and 1 time respectively, (f) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV, 5 times respectively, (g) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 20 times respectively

未照射試料に対して, XPS で得られたスペクトルを Fig. 10 に, スペクトルから算出した試料表面の  $\text{Fe}^{2+}$  イオンと  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの存在割合を Table 4 に示す. また,  $V=10\text{ kV}$ ,  $N=20$  回で照射を行った試料に対して, XPS で得られたスペクトルを Fig. 11 に, スペクトルから算出した試料表面の  $\text{Fe}^{2+}$  イオンと  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの存在割合を Table 5 に示す.

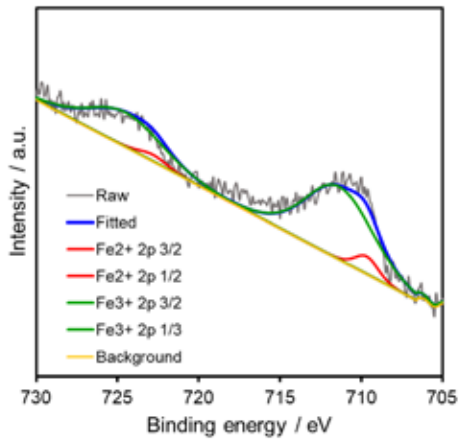


Fig. 10 XPS spectrum of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sample before electron beam scanning

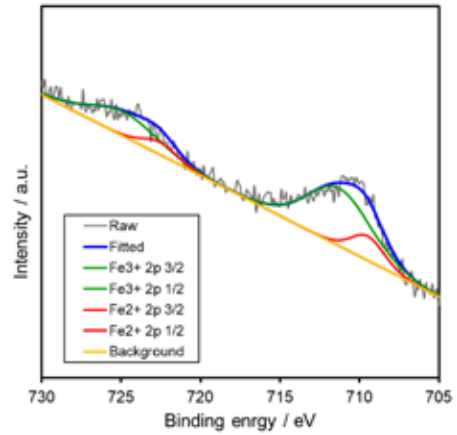


Fig. 11 XPS spectrum of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sample after electron beam scanning

Table 4 Ratio of  $\text{Fe}^{2+}$  ion and  $\text{Fe}^{3+}$  ion of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sample before electron beam scanning.

Types of ion	Ratio [%]
$\text{Fe}^{2+}$	7.3
$\text{Fe}^{3+}$	92.7

Table 5 Ratio of  $\text{Fe}^{2+}$  ion and  $\text{Fe}^{3+}$  ion of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sample after electron beam scanning.

Types of ion	Ratio [%]
$\text{Fe}^{2+}$	18.1
$\text{Fe}^{3+}$	81.9

$\text{Fe}^{2+}$ イオンの存在割合は、照射を行った試料の方が多かった。 $\text{Fe}^{2+}$ イオンは  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  および  $\text{FeO}$  にみられるため、 $\text{Fe}^{2+}$ イオンの存在割合の増加は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の還元を進行を示唆している。

### 3.2 リン化合物添加 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 試料への電子ビーム照射

未照射試料及び、電子ビーム照射を行った試料の表面を、光学顕微鏡を用い異なる 2 つの倍率で観察した結果を Fig. 12 (a) ~ (d), Fig. 13 (a) ~ (d), Fig. 14 (a) ~ (d), Fig.15 (a) ~ (d)に示す。未照射の試料は、ダイスで圧粉し焼結させたものであるため、水酸化鉄パタイト、リン酸三カルシウムを添加した試料ともに、平らな表面になっている。また、

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  やリン化合物とみられる粒が見られる。ハイドロキシアパタイトを添加した、照射条件  $V=10\text{ kV}$ ,  $N=20$  回の試料表面は、 $10\ \mu\text{m}$  程度の小さな空孔が全体的にみられる。照射条件  $V=30\text{ kV}$ ,  $N=1$  回,  $V=30\text{ kV}$ ,  $N=20$  回の試料表面は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  試料に見られたような凹凸が見られる。また、どの照射条件下での試料表面も全体的にひびが入ったようになっている。リン酸三カルシウムを添加した、照射条件  $V=10\text{ kV}$ ,  $N=20$  回の試料表面と、照射条件  $V=30\text{ kV}$ ,  $N=1$  回の試料表面は、 $10\ \mu\text{m}$  程度の小さな空孔が全体的にみられる。照射条件  $V=30\text{ kV}$ ,  $N=20$  回の試料表面は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  試料に見られたような凹凸が見られる。また、どの照射条件下での試料表面も全体的にひびが入ったようになっている。

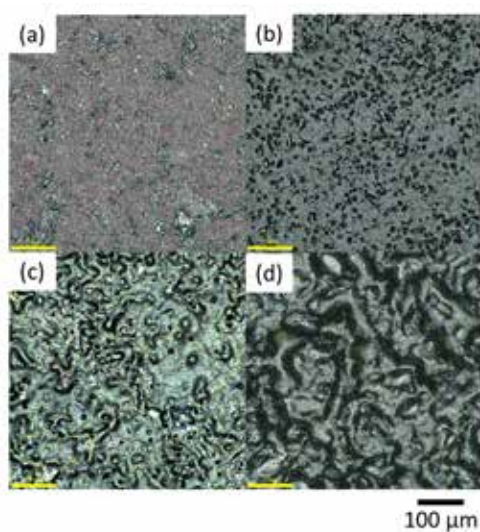


Fig. 12 Optical microscope images ( $\times 500$ ) of the surface of sample of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and hydroxyapatite mixed (a) before beam scanning, (b) acceleration voltage and number of beam scanning are  $10\text{ kV}$  and  $20$  times respectively, (c) acceleration voltage and number of beam scanning are  $30\text{ kV}$  and  $1$  time respectively, (d) acceleration voltage and number of beam scanning are  $30\text{ kV}$  and  $20$  times respectively

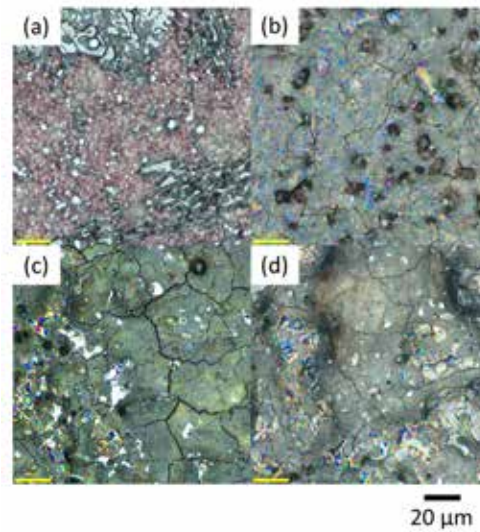


Fig. 13 Optical microscope images ( $\times 2000$ ) of the surface of sample of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and hydroxyapatite mixed (a) before beam scanning, (b) acceleration voltage and number of beam scanning are 10 kV and 20 times respectively, (c) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 1 time respectively, (d) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 20 times respectively

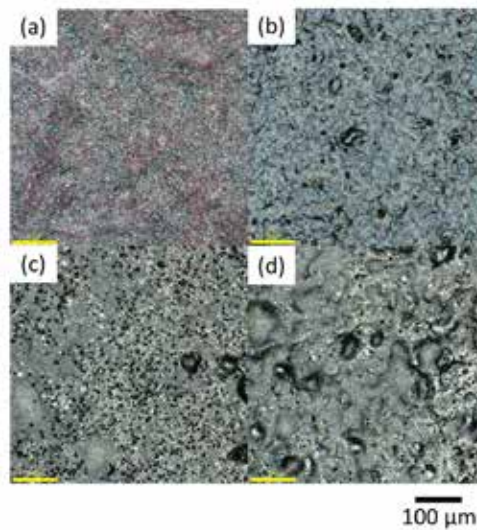


Fig. 14 Optical microscope images ( $\times 500$ ) of the surface of sample of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and tricalcium phosphate mixed (a) before beam scanning, (b) acceleration voltage and number of beam scanning are 10 kV and 20 times respectively, (c) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 1 time respectively, (d) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 20 times respectively

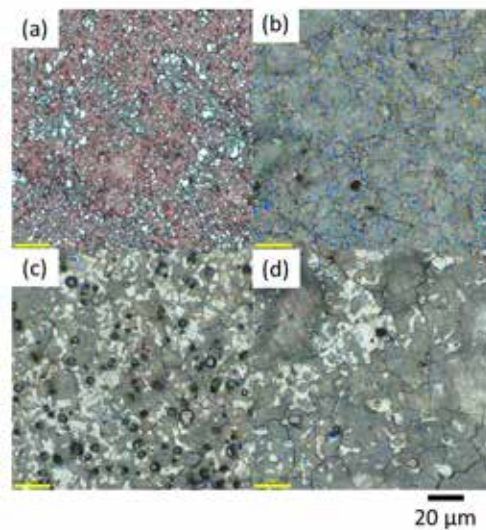


Fig. 15 Optical microscope images ( $\times 2000$ ) of the surface of sample of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and tricalcium phosphate mixed (a) before beam scanning, (b) acceleration voltage and number of beam scanning are 10 kV and 1 time respectively, (c) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 1 time respectively, (d) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 20 times respectively

次に、照射を行った試料に対して、XRD を用いて回折プロファイルを測定し、構造解析を行った。ハイドロキシアパタイトを添加した試料は Fig. 16 に、リン酸三カルシウムを添加した試料は Fig. 17 に示す。ハイドロキシアパタイトを添加した未照射の試料から得られた回折プロファイルを見ると、リン酸三カルシウムの回折ピークが見られる。照射条件  $V = 10 \text{ kV}$ ,  $N = 20$  回の試料は、回折ピークの変化は見られなかった。照射条件  $V = 30 \text{ kV}$ ,  $N = 1$  回,  $V = 30 \text{ kV}$ ,  $N = 20$  回の試料は、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の回折ピークを示した。ハイドロキシアパタイトやリン酸カルシウムの回折ピークの変化は、ピークの重なりが大きいこともあり、確認できなかった。リン酸三カルシウムを添加した、照射条件  $V = 10 \text{ kV}$ ,  $N = 20$  回の試料は、回折ピークの変化は見られなかった。照射条件  $V = 30 \text{ kV}$ ,  $N = 1$  回,  $V = 30 \text{ kV}$ ,  $N = 20$  回の試料は、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の回折ピークを示した。また、リン酸三カルシウムの回折ピークの一部が見られなくなり、新たな回折ピークが確認できた。

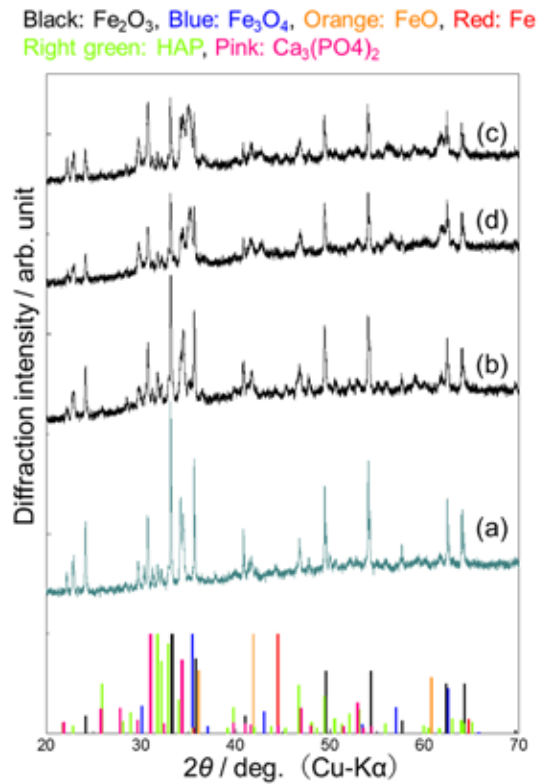


Fig. 16 XRD patterns of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and hydroxyapatite sample after electron beam scanning (a) before beam scanning, (b) acceleration voltage and number of beam scanning are 10 kV and 20 times respectively, (c) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 1 time respectively, (d) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 20 times respectively

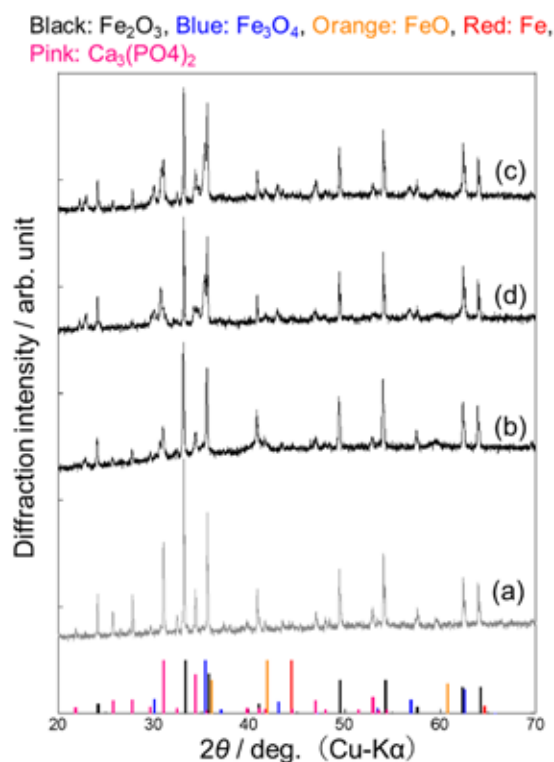


Fig. 17 XRD patterns of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and tricalcium phosphate sample after electron beam scanning (a) before beam scanning, (b) acceleration voltage and number of beam scanning are 10 kV and 20 times respectively, (c) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 1 time respectively, (d) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 20 times respectively

次に, XRF による元素分析の結果から求めた照射前の相対リン濃度  $W_{\text{P, initial}}/W_{\text{Fe, initial}}$ , 照射後の相対リン濃度  $W_{\text{P, final}}/W_{\text{Fe, final}}$  を, ハイドロキシアパタイト添加試料は Fig. 18 に, リン酸三カルシウム添加試料は Fig. 19 に示す.

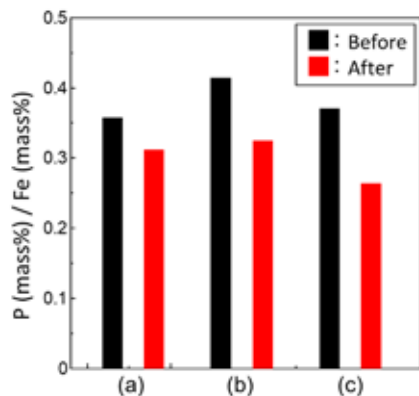


Fig. 18 Relationship between electron beam parameter and P [mass%]/Fe [mass%] of before and after beam scanning

(a) acceleration voltage and number of beam scanning are 10 kV and 20 times respectively, (b) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 1 time respectively, (c) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 20 times respectively

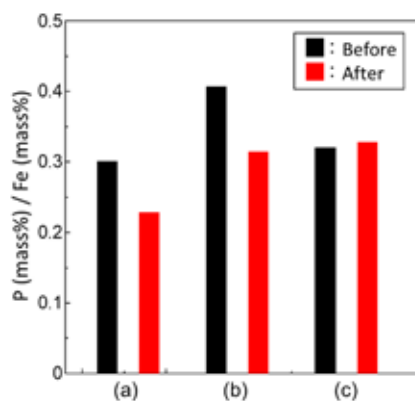


Fig. 19 Relationship between electron beam parameter and P [mass%]/Fe [mass%] of before and after beam scanning

(a) acceleration voltage and number of beam scanning are 10 kV and 20 times respectively, (b) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 1 time respectively, (c) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 20 times respectively

棒グラフの黒は照射前、赤は照射後を表す。リン酸三カルシウム添加試料の照射条件  $V=30\text{kV}$ ,  $N=20$  回の試料は、照射前後で相対リン濃度はほとんど変わらなかったが、その他の照射条件の試料では、減少していた。ハイドロキシアパタイト添加試料では、照射条件  $V=30\text{kV}$ ,  $N=20$  回の試料、リン酸三カルシウム添加試料では、照射条件  $V=30\text{kV}$ ,  $N=1$  回の試料の減少率が一番大きかった。

### 3.3 高リン鉄鉱石試料への電子ビーム照射

照射を行わなかった試料及び、2.1.3 項で示した照射条件（出力、繰返し回数）にて照射を行った試料表面の異なる 2 つの倍率で観察した光学顕微鏡像を Fig. 20 (a) ~ (d), 3-21 (a) ~ (d) に示す。

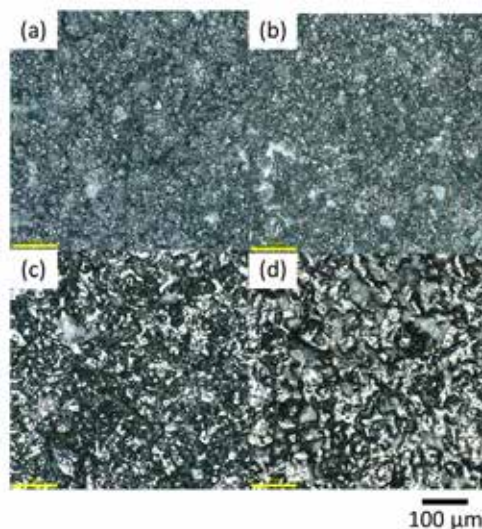


Fig. 20 Optical microscope images ( $\times 500$ ) of the surface of sample of iron ore sample (a) before beam scanning, (b) acceleration voltage and number of beam scanning are 10 kV and 20 times respectively, (c) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 1 time respectively, (d) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 20 times respectively



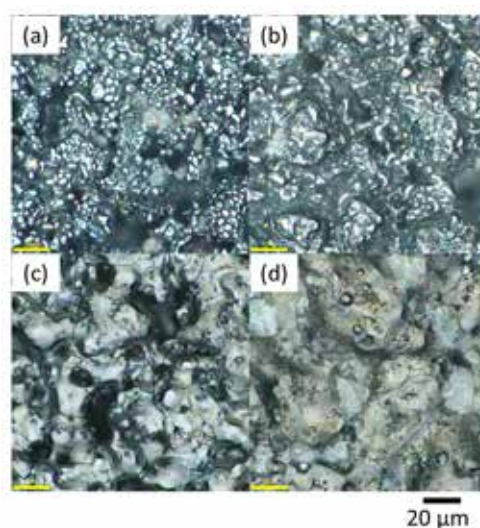


Fig. 21 Optical microscope images ( $\times 2000$ ) of the surface of sample of iron ore sample (a) before beam scanning, (b) acceleration voltage and number of beam scanning are 10 kV and 20 times respectively, (c) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 1 time respectively, (d) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 20 times respectively

次に,照射を行った試料に対して, XRD を用いて回折プロファイルを測定し, 構造解析を行った. 測定した回折プロファイルを図. 22 に示す. 下部のバーは各酸化鉄,  $\alpha$ -Fe の回折ピークの位置を示す. 照射条件  $V = 10$  kV,  $N = 20$  回の試料から得られた回折プロファイルを見ると, 照射を行っていない試料と回折ピークは変わらず,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のみ回折ピークを示した.

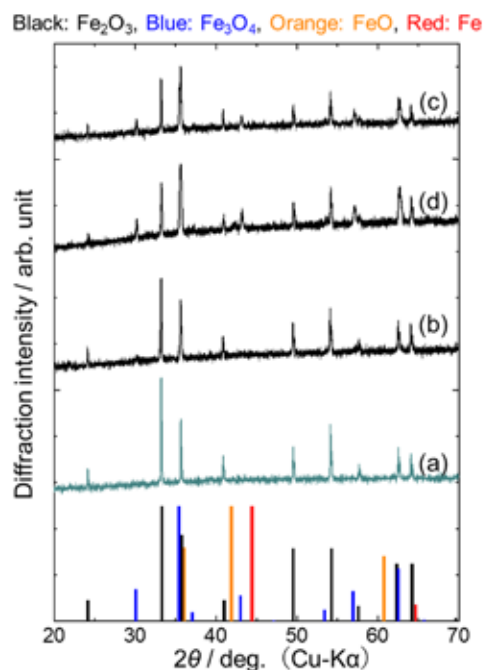


Fig. 22 XRD patterns of iron ore sample after electron beam scanning (a) before beam scanning, (b) acceleration voltage and number of beam scanning are 10 kV and 20 times respectively, (c) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 1 time respectively, (d) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 20 times respectively

照射条件  $V=30\text{ kV}$ ,  $N=1$  回,  $V=30\text{ kV}$ ,  $N=20$  回の試料は,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に加え,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の回折ピークを示した. また, リン化合物などの不純物のものとみられる回折ピークは示さなかった.

次に, XRFによる元素分析の結果から求めた照射前の相対リン濃度  $W_{\text{P, initial}}/W_{\text{Fe, initial}}$ , 照射後の相対リン濃度  $W_{\text{P, final}}/W_{\text{Fe, final}}$ を Fig. 23 に示す. すべての照射条件で, 相対リン濃度が減少した. 照射条件  $V=30\text{ kV}$ ,  $N=20$  回の試料の減少率が一番大きかった.

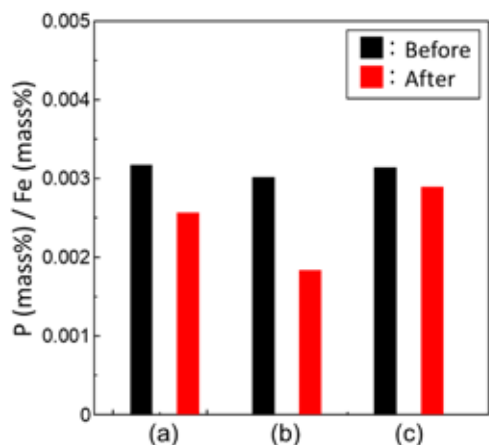


Fig. 23 Relationship between electron beam parameter and P [mass%]/Fe [mass%] of before and after beam scanning (a) acceleration voltage and number of beam scanning are 10 kV and 20 times respectively, (b) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 1 time respectively, (c) acceleration voltage and number of beam scanning are 30 kV and 20 times respectively

### 3.4 横型電気炉を用いた真空加熱実験(1473 K, 2 h)

XRFによる元素分析の結果から求めた照射前の相対リン濃度  $W_{\text{P, initial}}/W_{\text{Fe, initial}}$ , 照射後の相対リン濃度  $W_{\text{P, final}}/W_{\text{Fe, final}}$ をFig. 24に示す. 棒グラフの黒は実験前, 赤は実験後を表す. ハイドロキシアパタイト添加試料では52%, リン酸三カルシウム添加試料では28%, リン濃度は減少した.

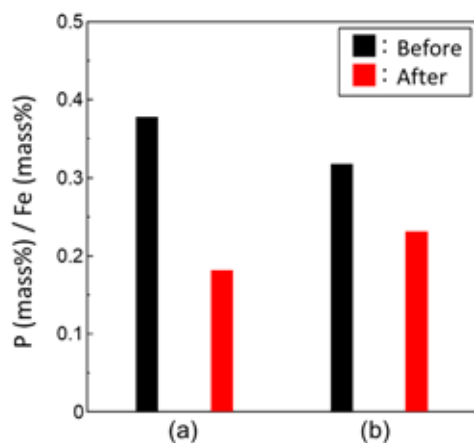
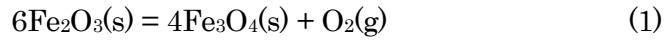


Fig. 24 P [mass%]/Fe [mass%] of before and after vacuum heating experiment (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and hydroxyapatite mixed sample, (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and tricalcium phosphate mixed sample.

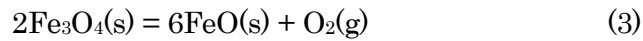
## 4. 考察

### 4.1 電子ビーム照射時の酸化鉄の熱力学的考察

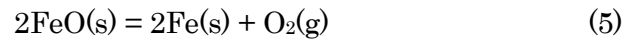
電子ビーム照射による還元のみカニズムとして、まず電子ビーム照射時の温度上昇の影響を考へる。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の還元反応として、以下の式 (1) ~ (6) <sup>3)</sup>を考へる。



$$\Delta G^\circ [\text{J}] = 526950 - 310.0T \quad (2)$$



$$\Delta G^\circ [\text{J}] = 586380 - 207.6T \quad (4)$$



$$\Delta G^\circ [\text{J}] = 528860 - 129.5T \quad (6)$$

上に示した反応式と、自由エネルギーの式から、各反応の平衡酸素分圧を求めた。以下に例として、式 (1) , (2) から、平衡酸素分圧を求める過程を示す。

$$\Delta G^\circ [\text{J}] = 526950 - 310.0T \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ [\text{J}] = -RT \ln P_{\text{O}_2} \quad (8)$$

$$\ln P_{\text{O}_2} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (9)$$

$$P_{\text{O}_2} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (10)$$

$$P_{\text{O}_2} = \exp\left(-\frac{526950 - 310.0T}{RT}\right) \quad (11)$$

同様に、式 (4) , (6) の反応についても、平衡酸素分圧を求め、温度  $T$  に対する平衡酸素分圧をプロットしたグラフを作成し、Fig. 25 に示す。照射時の酸素分圧を 0.01 Pa とした。また、電子ビーム照射時の試料表面温度について、表面観察結果より、試料表面が溶融していると考えられる。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の融点は、1 気圧時 1838 K である。通常、圧力が変化すると、融点も変化するが、今回は固液平衡のため、融点の変化は大きくないと考えることとした。これより、照射時の試料表面の温度は 1838 K より高くなっていると推測される。Fig. 25 の 1838 K の時を考へると、 $P_{\text{O}_2} = 0.01$  Pa との交点があるが、式 (1) , (3) の平衡酸素分圧直線より下に位置するため、温度上昇によって Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO への還元は起こると予想される。

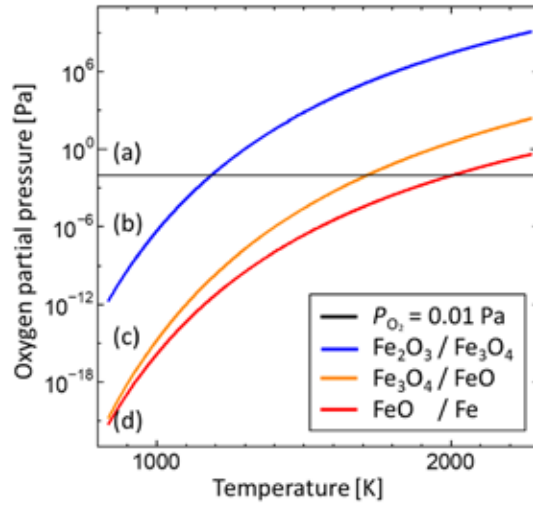
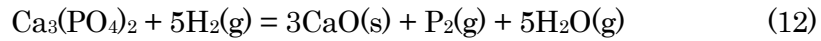


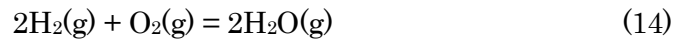
Fig. 25 (a) Isobar for 0.01 Pa, (b)~(d) Relationship between equilibrium oxygen partial pressure and temperature (b) Equilibrium of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (c) Equilibrium of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{FeO}$ , (d) Equilibrium of  $\text{FeO}$  and  $\text{Fe}$

#### 4.2 電子ビーム照射時のリン化合物の熱力学的考察

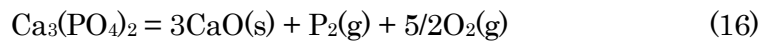
前項と同様に，始めに電子ビーム照射による温度上昇について考える．リン化合物として，ハイドロキシアパタイトとリン酸三カルシウムを用いたが，そのうちリン酸三カルシウムについて，まず，式 (12) ~ (14) から，式 (15)，(16) を導いた．なお，ハイドロキシアパタイトについては，自由エネルギーがなく，計算を行えなかった．



$$\Delta G^\circ [\text{J}] = 2000000 - 444.57T \quad (13)$$



$$\Delta G^\circ [\text{J}] = -493070 - 109.88T \quad (15)$$



$$\Delta G^\circ [\text{J}] = 3232675 - 719.27T \quad (17)$$

上に示した反応式と，自由エネルギーの式から，各反応の平衡リン分圧を求めた．以下に，式 (16)，(17) から，平衡リン分圧を求める過程を示す．

$$\Delta G^\circ [\text{J}] = 526950 - 310.0T \quad (18)$$

$$\Delta G^\circ [\text{J}] = -RT \ln(P_{\text{O}_2}^{\frac{5}{2}} P_{\text{P}_2}) \quad (19)$$

$$\ln(P_{\text{O}_2}^{\frac{5}{2}} P_{\text{P}_2}) = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (20)$$

$$P_{\text{O}_2}^{\frac{5}{2}} P_{\text{P}_2} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (21)$$

$$P_{\text{P}_2} = \frac{1}{P_{\text{O}_2}^{\frac{5}{2}}} \exp\left(-\frac{526950 - 310.0T}{RT}\right) \quad (22)$$

上式のように平衡リン分圧を求め、温度  $T$  に対する平衡リン分圧をプロットしたグラフを作成し、Fig. 26 に示す。今回の照射時の雰囲気は全圧 0.05 Pa であるが、これを空気であると考え、酸素は空気中で 21 % 存在するため、照射時の酸素分圧を 0.01 Pa とした。Fig. 26 より平衡リン分圧はかなり低く、今回の照射条件ではこのような反応は起こらないと推測される。

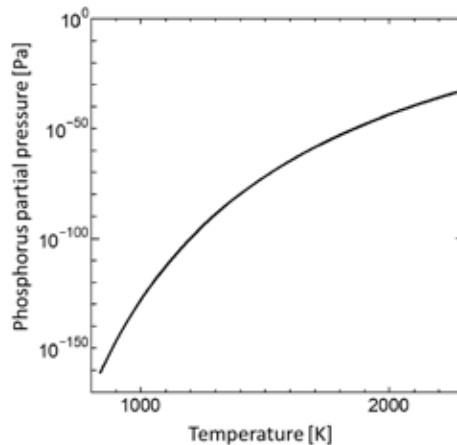


Fig. 26 Relationship between equilibrium phosphorus partial pressure and temperature

横型電気炉を用いた真空加熱実験では、温度、全圧は、ともに電子ビーム照射の際より低かったにもかかわらず、リン濃度が減少していた。この結果から、温度上昇や真空雰囲気はリン濃度の減少に寄与していることがわかった。

## 5. 結言

本研究では、電子ビームを利用した、酸化鉄の還元と不純物の除去について、異なる種々の条件で電子ビームを照射し、その可能性について検討した。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料、リン化合物添加 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料、高リン鉄鉱石試料への電子ビーム照射実験、熱力学計算や横型電気炉を用いた実験を考察することで、以下の知見が得られた。

1. 電子ビーム照射により,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の還元成功した.
2. 熱力学計算により, 電子ビーム照射時の温度上昇と真空雰囲気,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の還元に影響することがわかった.
3. 電子ビーム照射により, 鉄鉱石中のリン濃度を減少させることができた.
4. 熱力学計算や横型電気炉での真空加熱実験の結果から, 電子ビーム照射時の温度上昇と真空雰囲気がリン濃度の減少に起因することがわかった.

## 謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団 2020 年度技術研究助成の支援のもとに実施されました。関係各位に謝意を示します。

## 参考文献

- 1) 財務省「貿易統計」
- 2) 高橋亮一, 産業制御シリーズ⑧ 鉄鋼業における制御, 2002.
- 3) 日本金属学会, 金属化学入門シリーズ第2巻, 鉄鋼製錬, 2000.
- 4) K. Nagano: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), pp. 51-60.
- 5) 安彦兼次, まてりあ, 第33巻, 第1号, 1994.
- 6) 齋藤公児: 日本製鉄技報, 第413号(2019), pp.15-20.
- 7) 鐵鋼スラグ協会ホームページ, <https://www.slg.jp/index.html>
- 8) N. Gilbert: *Nature*, **461** (2009), pp. 716-718.
- 9) A. Kuroda, N. Takiguchi, J. Kato and H. Ohtake: *Journal of Environmental Biotechnology*, **4** (2005) pp. 87-94.
- 10) K. Matsubae, H. Kubo, K. Nakajima and T. Nagasaka: *J. Industrial Ecology*, **13** (2009), pp. 687-705.
- 11) H. Kubo, N. Maruoka and Y. Sato: *ISIJ Int.*, **59** (2019), pp. 697-702.
- 12) C. Cheng, Q. Xue, G. Wang, Y. Zhang and J. Wang: *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B*, **47B** (2016), pp. 157-163.
- 13) M. J. Fisher-White, R. R. Lovel and G. J. Sparrow: *ISIJ int.* **52** (2012), pp. 797-803.
- 14) M. Sasabe, Y. Iida, and T. Yokoo: *Tetsu-to-Hagané*, **100** (2014), pp.325-330.