

(様式第5号)

## X線吸収分光を利用した鉄鉱石中リン化合物の同定 Identification of phosphorus compounds in the iron ores using X-ray absorption spectroscopy

篠田弘造<sup>1</sup>、村尾玲子<sup>2</sup>  
Kozo Shinoda, Reiko Murao

<sup>1</sup>東北大学、<sup>2</sup>日本製鉄株式会社  
Tohoku University, Nippon Steel Corporation

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

### 1. 概要

今後重要となる鉄鉱石中のリン存在状態の理解を目指し、リン含有鉄鉱石とそれを模擬したリン酸イオン吸着ゲーサイトに対するP K端XANES測定を実施した。結果、%未満の希薄な試料では構造、存在形態を特定することは困難であったが、PはAlよりFeと関係していることを示唆する結果を得た。

Measurements of P K edge XANES were carried out on P-containing iron ores and simulated phosphate ion adsorbed goethite particles in order to understand the state of P in iron ores, which will be important in near future. The results suggest that P is more related to Fe than to Al, although it was difficult to determine the structure and abundance of P in dilute samples of less than 1 mass%.

### 2. 背景と目的

近い将来鉄製錬分野において対応が迫られる鉄鉱石の低品位化および不純物品位上昇の問題、そしてCO<sub>2</sub>排出抑制の課題には今から対応を検討しておく必要がある。特に、鉄鉱石中リンの品位上昇への対応は影響が大きく急務の課題である。現状の製錬工程に手を加えることなく上工程でリンを除去することが求められ、NEDOプロジェクトで取組みが始まっている。鉄鉱石中のリンは、酸化鉄への吸着や化合物形成など複数の異なる形態で存在すると考えられるが、ほとんどがリン酸PO<sub>4</sub>ユニットのかたちで存在し、ゲーサイトと共存することがXPS測定結果やEPMA分析などから示唆されているものの、その詳細は不明である。リン除去プロセスを設計する上で、鉄鉱石中のリン存在状態を明らかにすることは、除去効果を高めるための検証含め極めて重要である。

また、実際の鉄鉱石では多数の微量元素や不純物化合物を含むため、リンの挙動が複雑となり理解困難である。そこで、いくつか想定される形成化合物や吸着形態を試薬ベースでラボ合成し、実際の鉄鉱石中におけるリン存在状態を理解する情報が得られないかと考えた。P K吸収端でのX線吸収分光、XASは、このような目的の達成に最適な手法のひとつである。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

測定試料は、標準参照試料となる各リン酸化合物、鉄鉱石中でリンと共存する主成分であるゲーサイト ( $\alpha$ -FeOOH) 粒子表面にリン酸イオンを湿式吸着させた試料、そしてリンを含有する鉄鉱石試料を用意した。参照試料は、リン酸鉄無水物 $\text{FePO}_4$ 、同二水和物 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、リン酸アルミニウム無水物 $\text{AlPO}_4$ とし、P濃度が1~5 mass%となるようにゲーサイト試薬粒子と混合してディスク状ペレットに整形した。リン含有鉄鉱石試料はAおよびB、2種類の粉碎後250  $\mu\text{m}$ 以下に分級したもの、そしてさらにその鉱石A粉末から20  $\mu\text{m}$ 以下に分級したものの計3種の鉄鉱石試料を測定に供した。組成分析より、-250  $\mu\text{m}$ 鉱石A、Bおよび-20  $\mu\text{m}$ 鉱石A各試料中のP含有濃度はそれぞれ0.18、0.17および0.42 mass%であった。これら鉱石試料は、さらに細かく粉碎してディスク状に整形、もしくはカーボンテープ上に塗布した。そしてリン酸イオン湿式吸着粒子試料は、試薬ゲーサイト粒子を、pH3および10に調整した200 mg-P/Lリン酸水溶液に投入、リン酸イオンを吸着させてから濾別、乾燥したもの、さらにpH3の条件でリン吸着した試料をpH11に調整した水溶液に投入してリン酸イオンを脱着させた残渣粒子の3種類を、カーボンテープ上に塗布して測定に供した。各試料のP含有濃度分析値は、1.7、1.1および0.8 mg-P/gであった。

P K吸収端におけるXAFS測定は、図1に示すように7素子SDDを用いた蛍光収量法により実施した。Si(111)二結晶分光器で分光された単色X線の測定試料への入射強度は、試料チャンバーに直結したイオンチャンバーでモニターするので、試料チャンバーの雰囲気ガスとイオンチャンバーの検出ガス成分は共通で、Heを使用した。試料チャンバーへは複数の試料を装着したホルダーを挿入し、一度の試料装填で1日の測定を全て実施することができた。

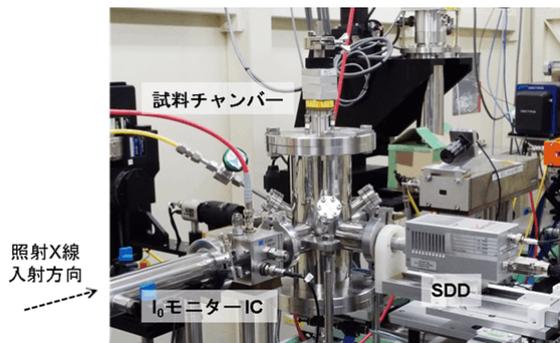


図1 SAGA-LS BL11におけるP K端XAS測定実験セットアップ

### 4. 実験結果と考察

P K端 XANES スペクトルにおいて、一般にリン酸のFe化合物は吸収端低エネルギー側にプレッジピークが現れるがAl化合物では現れない[1]。図2および3に本実験で測定した各試料のP K端 XANES スペクトルを示す。図2に示す参照試料のスペクトルをみると、Fe化合物、Al化合物におけるプレッジピークの特徴、および各化合物の結晶構造の違いに伴うスペクトル形状の差異を識別できることが確認される。

図3左に示すリン酸イオン吸着ゲーサイトの3試料においては、S/Nが十分とはいえないもののいずれもプレッジピークが現れ、鉄リン酸化合物に類似した局所構造が存在する、すなわちリン酸イオンがゲーサイト表面に吸着してP-O-Fe結合を形成しているように見受けられる。ただし、ゲーサイト粒子表面へのリン酸イオン湿式吸着におけるpH条件に応じたP存在状態の違いを示す明確なスペクトル形状差を確認することはできない。低pH溶液へのゲーサイトの一部溶解による $\text{Fe}^{3+}$ イオンとリン酸イオンとの化合物沈殿形成、pH条件の違いによるリン酸イオンの単座あるいは二座吸着形態の違いを予想していたが、各試料のP濃度が2 mg-P/g (0.2 mass%)以下と希薄であり、十分なS/N品質のスペクトルが得られなかったのは残念である。

図3右に示す鉄鉱石試料においては、いくつかの異なる存在形態の平均を見ていることになるが、鉱石A、B間、そして鉱石Aでの分級サイズの違いでは明確なXANESスペクトル形状の差異は確認できないものの、互いに大きな差はないようにみえる。いずれもPがFeと関連していることを示すプレッジピークがみられ、鉱石中のPの大部分がFeと関わっていることが確認される。

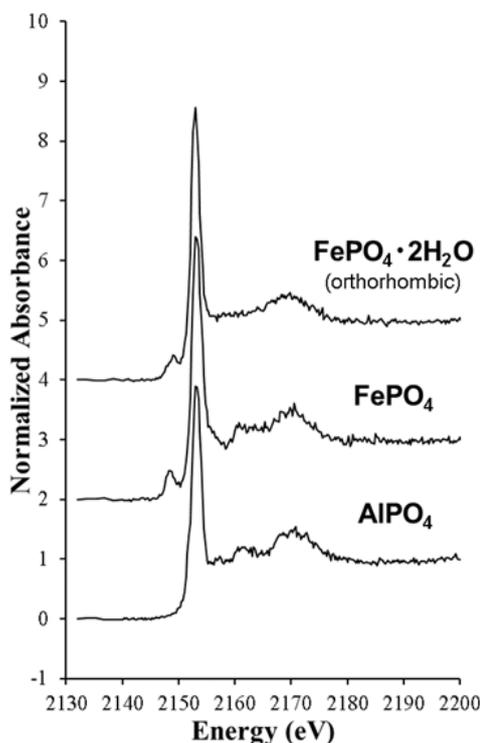


図2 標準参照試料のP K端規格化XANESスペクトル

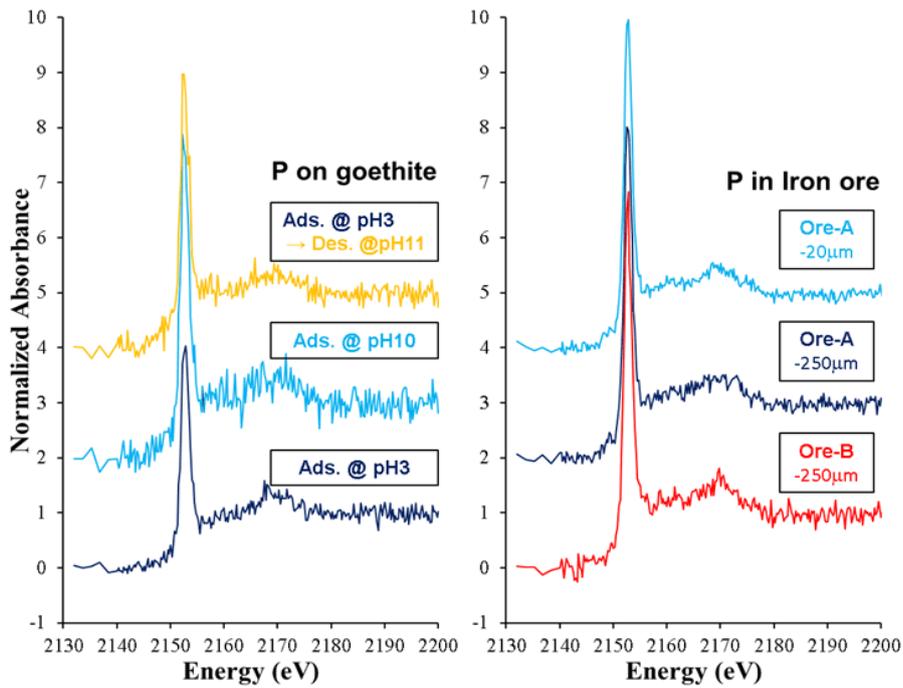


図3 P吸着ゲージサイト試料（左）および鉄鉱石試料（右）のPK端規格化XANESスペクトル

### 5. 今後の課題

本実験では、Pを数mass%含むリン酸化合物参照試料と0.08-0.17mass%含むリン湿式吸着ゲージサイト試料、そして0.17-0.42mass%含む鉄鉱石試料について、PK吸収端におけるXANES測定を試みた。参照試料では1測定約40分（1測定点あたり8sec）で、十分な品質のスペクトルが得られることを確認した。一方、低濃度のゲージサイトおよび鉄鉱石試料においては、1測定の所要時間をそれぞれ約1.5時間（1測定点あたり20sec）および2.5時間（同32sec）としたが、スペクトル形状から明確にリンの存在形態を判別するには至らなかった。測定試料の組成など条件によるが、P濃度1mass%未満のものを測定対象とするのは、現状では困難といわざるを得ない。ただし、本実験で20µm以下に分級した微粒子試料では、P濃度の高い粒子が濃縮されたことにより、比較的高品質なXANESスペクトルを得ることができた。P関連物質自体の選択濃集など影響がなければ、パルク鉱石中のリン分析が容易になり、逆に意図的に特定の状態のPを選択濃集できれば各々のP存在状態を詳細に分析することが可能となる。そのような意味では分級という前処理は有効といえる。

鉄鉱石試料においては、PのほかにAlやSiが数mass%含まれており、とくにSiから出る蛍光X線は、SDDのエネルギ分解能では完全に計測から外すことができず、蛍光収量スペクトルに比較

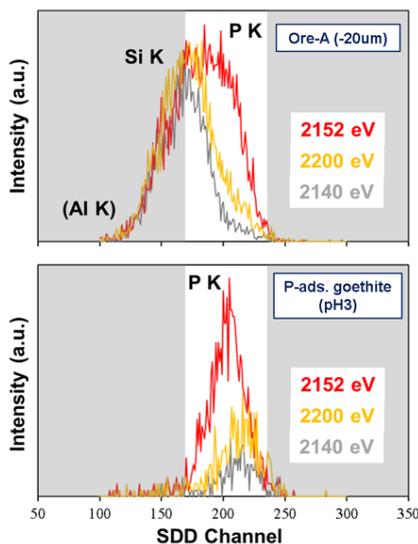


図4 鉱石A (-20µm、上図) およびP吸着ゲージサイト (pH3、下図) のSDD検出スペクトル

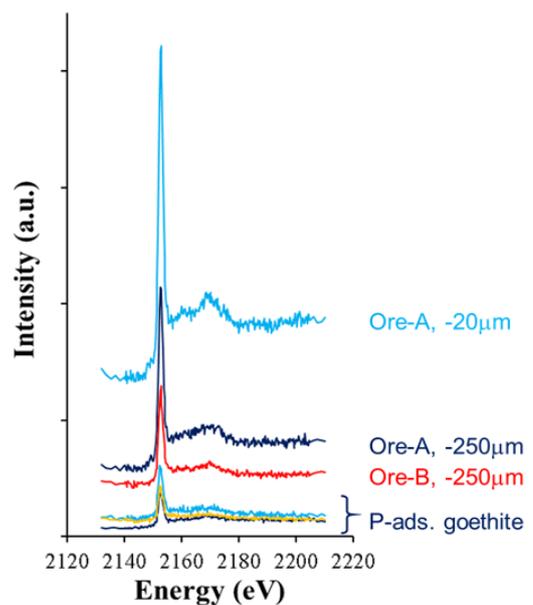


図5 入射X線強度で規格化したSDD計数

的高いバックグラウンドとして重畳される点も問題となりうる。今回の測定では、図4に示すようにP蛍光線を計測するために設定したSDDのROIは170-235 chであったが、図5に示す入射X線強度で規格化したSDD計測強度をみると、鉱石試料ではいずれも、Si蛍光線の高いバックグラウンドが観測されている。P吸着ゲージサイト試料においては、Al, Siを含まないのでその影響はないが、PK吸収端低エネルギー側の2140 eVでROI内に弾性散乱X線が観測されている。これは測定エネルギー範囲全体にバックグラウンドとして加算されており、これらの試料のようにP濃度が希薄なものに対してはそのS/B比は無視できない。ROI窓の範囲設定を狭くしすぎると、弾性散乱によるバックグラウンドが測定エネルギー範囲の途中で不連続に変化するなどの影響が出る可能性があるので注意が必要である。

XANESスペクトル中の、ある特定のピークなどに注目したデータが必要なときには、測定エネルギー範囲内で適切にブロックを分けて測定条件（測定エネルギー間隔や1測定点あたりの積算時間）を細かく最適に設定できることが望ましい。しかし現状では測定プログラムの仕様により、XANES領域（たとえば2140-2170 eVのエネルギー範囲）のみを測定する、あるいはその領域内を複数ブロックに分けてプレッジピーク付近のみ時間をかけて測定するといった設定ができないので、これらの点を改良すればより短時間で効率よく高品質なXANESスペクトルデータを得ることが可能となり、本施設で測定可能なP濃度限界をより低くすることができるようになると期待される。

## 6. 参考文献

[1] E. D. Ingall *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* **18** (2011), 189.

## 7. 論文発表・特許

なし

## 8. キーワード

高濃度リン含有鉄鉱石、リン酸イオン吸着ゲージサイト粒子、蛍光収量 XAFS

## 9. 研究成果公開について

② 研究成果公報の原稿提出

(提出時期： 2022年 6月)