

地域資源循環プロジェクトに関する研究	
題目	LIBS 手法を用いたリサイクル選別技術の開発
著者	大和田秀二

1. 実験目的

多くのシュレッダプラントでは、磁選磁着物中にマルテンサイト・フェライト系のステンレス類が混入し、鉄原料としての質と価格低減の大きな課題となっており、これを LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) ソータにより除去することが本研究の目的である。

2. 実験装置

本研究で使用した LIBS ソータは、東北大学「希少元素高効率抽出技術拠点」事業(2012～2016)にて、2015年に当研究室が世界に先駆けて開発したものである。また、ソーティング前に行った各試料粒子の化学組成分析には SciAps. Inc.製 LIBS ハンドヘルド Z-300 LIBS Analyzer を用いた。

3. 実験試料

本研究で使用した試料は以下に示す 6 種類である。

- A. シュレッダ磁着物：自動車・小型家電・産業廃棄物等をフィードとしてシュレッダプラントにて破碎・選別した磁着物。
- B. マフラ磁着物：自動車のステンレスマフラ類のみをシュレッダ破碎・磁選した磁着物。普通鋼に加えて Cr 系 SUS 鋼が多く含まれると想定される。
- b. マフラ非磁着物：自動車のステンレスマフラ類のみをシュレッダ破碎・磁選した非磁着物を渦電流選別を施した導電産物。主として非磁性のステンレス鋼。オーステナイト系 SUS 鋼が多く含まれると想定される。
- C. モータコア：自動車、小型家電、産業廃棄物等から回収したモータコア。大きさ、形状等様々なものが存在する。
- D. 標準試料1：日本鉄鋼連盟標準化センター蛍光 X 線分析用認証標準物質の Fe-Cr 二元系合金 (FXS-335～343) で、化学組成が既知のもの。
- E. 標準試料 2：JFE テクノリサーチ、ステンレス鋼標準試料(機器分析用, M205-1～8) および三菱 UFJ R&C より提供されたその他

4. 実験結果および考察

4.1 各試料の Cr/Fe 濃度比とソータ Cr/Fe 強度比の関係

図 1 に、すべての試料に関する、LIBS ハンドヘルドにおける Cr/Fe 濃度比と LIBS ソータにおける Cr/Fe 強度比の関係を示した。標準試料 D, E の Cr/Fe 強度比はシュレドされた各試料のそれに対して若干低い傾向にあり、また相関性の低いことが分かり、シュレドされた試料粒子の複雑な形状の影響が Cr スペクトルでは Fe のそれに比べてより大きかったと言える。

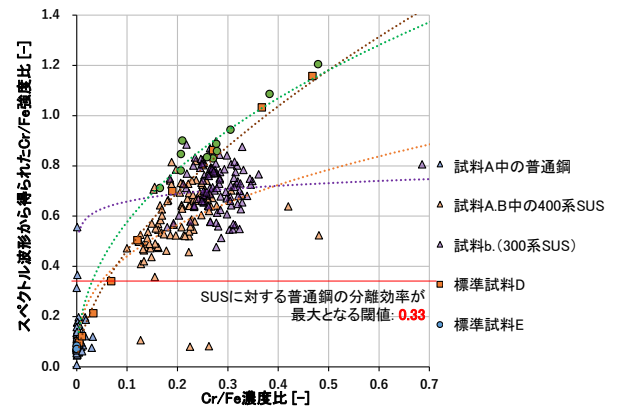


図 1 全試料における Cr/Fe 濃度比と Cr/Fe 強度比の関係

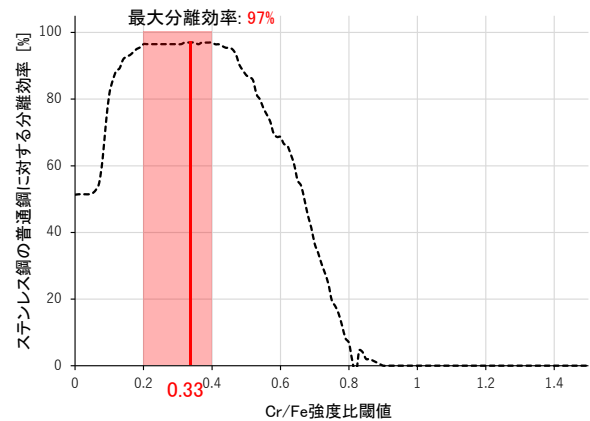


図 2 Cr/Fe 強度比閾値とステンレス鋼の普通鋼に対する分離効率の関係

4.2 ステンレス鋼と普通鋼の分離可能性

シュレッダ試料 A, B, b に関して、普通鋼とステンレス鋼(400系+300系)の分離可能性を検討するために、図 1 において、LIBS ソータで得られた Cr/Fe 強度比を閾値とし、それを 0 から順次上げてゆくことを試みた。この時、ステンレス鋼は Cr/Fe 強度比閾値より高い側に、普通鋼は低い側に分離されることになる。図 2「には、同閾値を変化させた際の、普通鋼濃縮物における、普通鋼のステンレス鋼に対する分離効率の変化を示した。ここに、同分離効率の定義は(式 1)のようであり、これは全粒子中で普通鋼とステンレス鋼の完全分離が行われる確率を表している。

$$\begin{aligned} (\text{普通鋼のステンレス鋼に対する分離効率}) &= (\text{普通鋼の回収率}) \\ &- (\text{ステンレス鋼の混入率}) \end{aligned} \quad \dots \text{(式 1)}$$

図 2 より、同分離効率は Cr/Fe 強度比閾値 0.33 で最大値 97 % を示すとともに、同閾値 0.2~0.4 の広い範囲で高い分離効率を示すことが判明した。このことから、LIBS ソータにおいて Cr/Fe 強度比を閾値とすれば、普通鋼とステンレス鋼の良好なそして信頼性の高い分離が達成されることが理解された。

4.3 識別困難な粒子の特徴

(1) Cr/Fe 濃度比と Cr/Fe 強度比の関係が不正であった粒子

普通鋼・ステンレス鋼の識別が正しく出来なかった試料粒子は 2 種類あり、普通鋼にも拘わらず Cr/Fe 強度比が大きかった粒子(図 3 中の A-112,と A-114)とステンレス鋼にも拘わらず Cr/Fe 強度比が小さかった粒子である。これらのスペクトル波形を観察した結果、いずれの粒子からも Zn や Al などのメッキ成分や不純物由来と思われる元素の発光が観測された。おそらく、粒子表面にこうした不純物が存在しており、レーザーエネルギーの一部がそれらのアブレーションに消費されて母材のアブレーション量が減少したものと考えられる。これら粒子については各種スペクトルの発光強度のパラツキの増大や P/B(Peak/Background)比の低下が認められ、それを裏付ける結果となっている。

(2) モータコアの検知可能性

モータコアは基本的に鉄心の周りに銅線が巻き付けられており、シュレツダプラントではその多くが磁着物として回収される。そこで、LIBS ソータによりこの Cu を検知することによる除去の可能性を探った。図 3 には、モータコア試料粒子の中でも銅線露出率の高い粒子(図 4)の LIBS ソータで得られたスペクトル波形を銅の標準試料のそれとともに示した。標準試料では Cu のピークが認識されるが、モータコアではほとんど確認できなかった。

銅は潜熱が大きい(他金属と比較してプラズマ化しにくい)金属であり、LIBS での検知には比較的高いレーザーパルスエネルギーが必要だが、本 LIBS ソータの同エネルギーは 1 mJ と非常に低く(これが省エネルギー的利点の一つではあるが)、モータコア中の銅線のが絡み合った複雑な形状のものではその検知が困難であった。

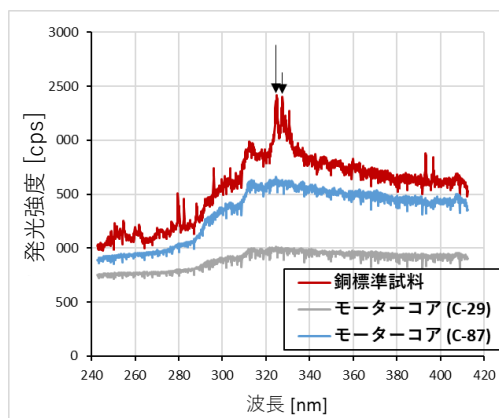


図 3 モータコアのスペクトル波形

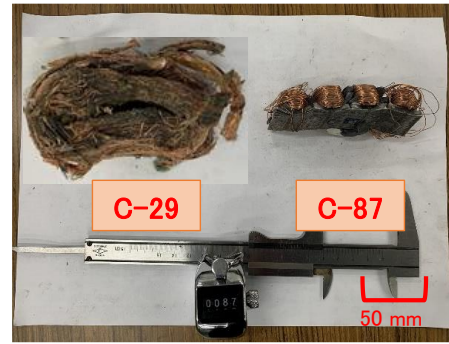


図 4 モータコアの外観(一部)

5. まとめ

本研究で得られた主たる結果の概要を、本文以外に得られた結果を含めて以下に記した。

1. シュレツダ磁着物(試料 A)中には、個数割合で、普通鋼 98.6 %、400 系ステンレス鋼 1.4 %が、マフラ磁着物(試料 B)中には、普通鋼 31 %、400 系ステンレス鋼 69 %が含有しており、マフラ非磁着物(試料 b)ではすべてが 400 系ステンレス鋼であった。
2. LIBS ソータにおける Cr/Fe 強度比により、普通鋼とステンレス鋼(300 系+400 系)の相互分離を試みたところ、Cr/Fe 強度比 =0.33 の閾値において最大の分離効率 97 %を得た。この際の普通鋼の回収率は 99 % (186/188 個)、ステンレス鋼の回収率は 98 % (194/197 個)であった。また、閾値 0.2~0.4 の比較的広い範囲において高い分離効率を示しており、LIBS ソータによる普通鋼とステンレス鋼の相互分離は比較的高い精度・信頼性で実行可能であることが分かった。
3. いくつかの普通鋼においては Cr/Fe 強度比の高いものがあったが、これら粒子は表面にメッキ等の不純物がある、粒子形状が非常に複雑である等により、母材のスペクトル強度が非常に低くなったことが原因と考えられた。これらについては Cr/Fe 強度比に加えて Cr 強度絶対値にある閾値を設定して識別すべきと考えられた。
4. モータコア(試料 C)中の銅線の LIBS ソータを試みたが、銅線が露出した面においてもその形状の複雑さの(細い銅線が絡み合った状態にある)ために、明瞭な銅スペクトルが検知されず、レーザーパルスエネルギーの低い(1 mJ)本 LIBS ソータではその検出が困難であった。