

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. はじめに

脱炭素社会への転換が加速する中、鉄合金は金属スクラップとして二次利用されるものの、そこに各合金の価値は反映されず、ほとんどがカスケード利用されるのが現状である。各種スクラップ鉄合金類を固体状態で相互分離することができれば、それらをまた元の鉄合金として利用可能であり、その可能性を実現するツールとしてレーザー誘起ブレイクダウン分光 (LIBS, Laser Induced Breakdown Spectroscopy) ソータが考えられる。これが実現できれば、各種鉄合金の特性をそのまま利用することが可能であり、鉄合金の超省エネルギー的な水平リサイクルが達成されることとなる。本研究は、近い将来、それを実現するための基礎研究として、2015年に世界に先駆けて当研究室が中心となって開発したYスキャン式LIBSソータによる選別可能性を探るとともに、LIBS分析装置を用いてそこで得られた課題の解決を図るものである。

本報ではその第一歩として、現在課題となっているシュレッダ磁着物中のステンレス鋼の除去を目的としてLIBSソータによるその可能性を探り、その際の課題の一つである試料粒子の表面状態 (特に表面粗度) の影響について、ステンレス標準試料を用いてLIBS分析装置による検討した。

2. 実験試料・装置・方法

2.1 実験試料

本研究で使用した試料は、共同研究先から提供された実際のシュレッダプラント磁着物、そして標準試料としてステンレス鋼標準物質 JSM M205-1~M205-8 および日本鉄鋼連盟作製の Fe-Cr 二元系合金 FXS339~343 である。

2.2 実験装置および方法

使用した LIBS ソータは既述のように 2015 年に当研究室が中心となって開発した Y スキャン式 LIBS ソータであり (図 1 参照)、その仕様を以下に示す。

消費電力：2 kW，レーザー照射周期：20 kHz，レーザー波長：YAG 1064 nm，レーザーパルスエネルギー：1 mJ，

測定波長範囲：240 ~ 420 nm，ベルト速度：0.5~3.0 m/s

また、LIBS 分析装置は各種部品類を当研究室にて組み上げ

たものであり、その構成を図 2 に示した。LIBS ソータ・LIBS 分析装置での実験については、各試料について 20 回以上の測定を行った。



図 1 LIBS ソータの外観

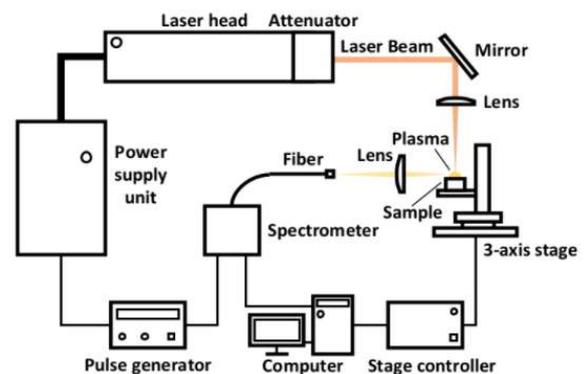


図 2 LIBS 分析装置の構成

3. 実験結果・考察

3.1 LIBS ソーティングにおけるシュレッダ磁着物からのステンレス鋼の分離状況

リサイクルプラントで生産されるシュレッダ磁着物中の磁性ステンレス鋼の除去を目的として、LIBS ソータによる分離可能性を探った。まず始めに、標準試料を使って LIBS 分析における最適な (ピーク強度一濃度検量線の直線性の高い) Fe および Cr のスペクトルの決定を行い、Fe では Fe I 366.974 nm, Cr では Cr II 286.573 nm とした。特に Fe では、強度の高いイオン発光線では自己吸収の影響が大きく検量線の直線性が低かったため、強度の低い原子発光線を採用した。

この過程で、自己吸収の度合い (検量線を二次関数近似した際の二次項の係数を採用) は、スペクトル発光の際のエネルギー下位準位の高いものほど小さくなることを見出した (図 3 参

照)。自己吸収とは、レーザープラズマ内から発した原子・イオン発光が同プラズマ内に存在する同種の基底・励起状態にある原子・イオンによって吸収されてその再励起が起こる現象だが、高いエネルギー準位に遷移する電子の数密度は低いエネルギー準位でのそれに比べて低い (Boltzmann 分布に従う) ためと考えられた。

選択した Fe, Cr の発光線を用いて、実際のシュレッダ磁着物について行った LIBS ソータ分離試験の結果を図 4 に示した。ここでは、レーザーパルスエネルギーの僅かな変動、対象粒子の形状・表面粗度・ベルトコンベア速度等の影響を少なくすべく、Cr/Fe ピーク強度比によって鋼種を判断することとした。図 4 左図には、LIBS ハンドヘルドにて測定した Cr/Fe 濃度比と LIBS ソータで得られた Cr/Fe ピーク強度比の関係を示した。いくつかの例外を除いて、普通鋼粒子とステンレス鋼粒子の相互分離はほぼ完全であり、Cr/Fe ピーク強度比を閾値としての分離を想定すると、分離効率、Cr/Fe ピーク強度比閾値の比較的広い範囲において 97 %を示しており (図 4 右図参照)、良好な相互分離の行えることが分かる。ただし、B-13, B-27, B-51, B-98 の 4 粒子は、その形状 (線状・リング状等)、表面の塗装・メッキ等により適格な識別ができず、この点が課題として残った。

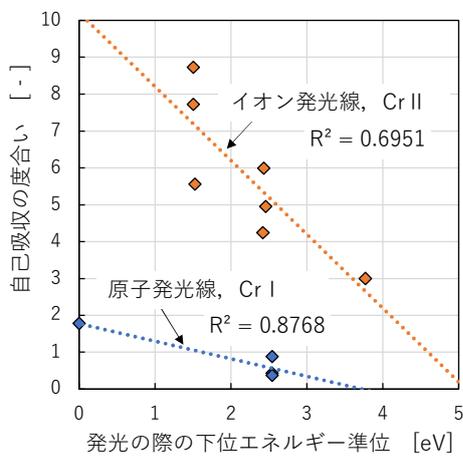


図 3 自己吸収の度合いと発光の際の下位エネルギー準位の関係

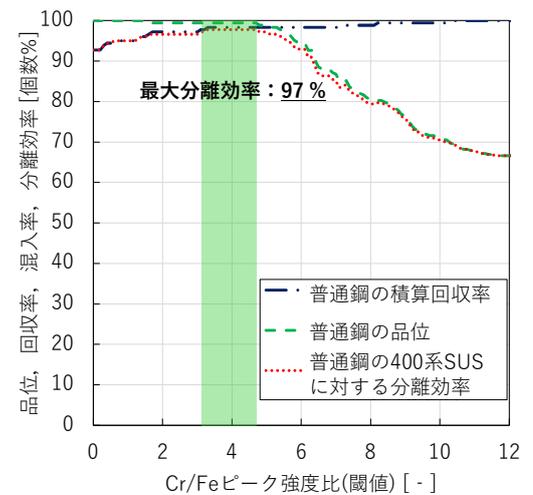
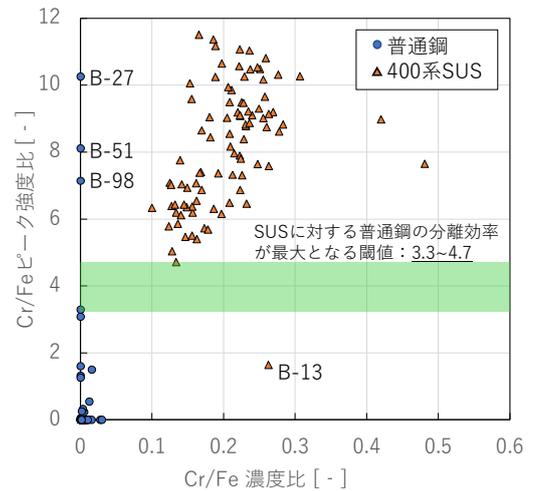


図 4 LIBS ソータによるシュレッダ磁着物中の普通鋼とステンレス鋼の分離状況 (ベルト速度：1m/s, Cr II 286.573 nm および Fe I 366.895 nm)

3.2 LIBS ソーティングにおけるベルト速度の影響

センサー選別においてコンベアベルトの速度はその処理能力を決定する重要な要素である。特にこの LIBS ソータでは、ベルト上を移動する試料粒子に焦点を合わせながらレーザーを周波数 20 kHz で照射し、そこで励起されるプラズマの分光分析をするので、検知システムの精度と処理速度とのマッチングが重要である。ここでは、ベルト速度 1 m/s および 2 m/s の二通りを比較した。なお、ここでは、前節で形状・表面状態不正で検知不良であった 4 試料粒子を除いて実験を行った。

図 5 は、各種ステンレス鋼の両ベルト速度における Cr ピーク強度と Cr 濃度との関係を示す。基本的に普通鋼では Cr のピークはほとんど確認されず、ステンレス鋼では明瞭に検出された。ベルト速度 2 m/s では 1 m/s に比べて、ステンレス鋼標準試料のプロットのばらつきが大きくなり、スクラップ試料では標準試料に比べて大幅にその発光強度が低下することが分かる。前節と同様に、Cr ピーク強度閾値における普通鋼対す

るステンレス鋼の分離効率を算出すると（図 6 参照），ベルト速度 2 m/s では 1 m/s に比べて，分離効率 90 %以上の Cr ピーク強度閾値範囲が狭くなっており，また，その範囲を外れると分離効率は急激に低下する傾向が認められた。

図 7・8 には，Cr・Fe 個々のピーク強度でなく Cr/Fe ピーク強度比を採った際の結果を，図 5 と同様にベルト速度を比較して示した。図 7 より，ステンレス標準試料と同スクラップ試料の Cr/Fe ピーク強度比はほぼ同様の値を示しており，Cr ピーク強度を採った場合に比べて，スクラップ試料の不規則なバルク形状や表面状態の影響が緩和されたこと，ピーク強度比と濃度比の相関性（検量線としての直線性）が高まったこと，が分かる。また，図 8 からは，Cr/Fe ピーク強度比を採ることによって，Cr ピーク強度の場合に比べて，普通鋼のステンレス鋼に対する分離効率および同分離効率 90 %以上の Cr ピーク強度閾値範囲がともに大きく向上することが分かった。

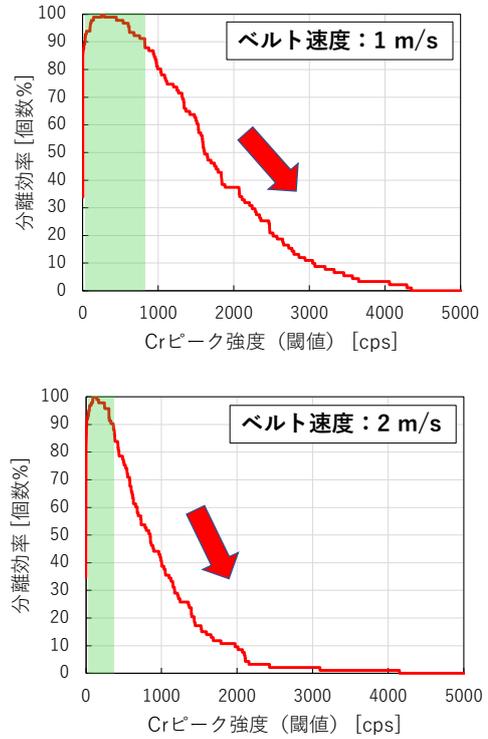


図 6 シュレッダ磁着物の LIBS ソーティングにおけるベルト速度の影響
(普通鋼のステンレス鋼に対する分離効率，Cr II 286.573 nm)

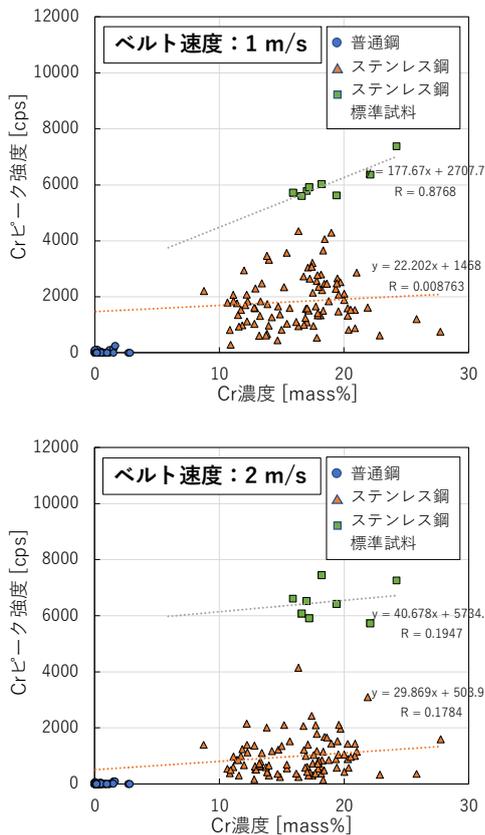


図 5 シュレッダ磁着物の LIBS ソーティングにおけるベルト速度の影響
(Cr ピーク強度，Cr II 286.573 nm)

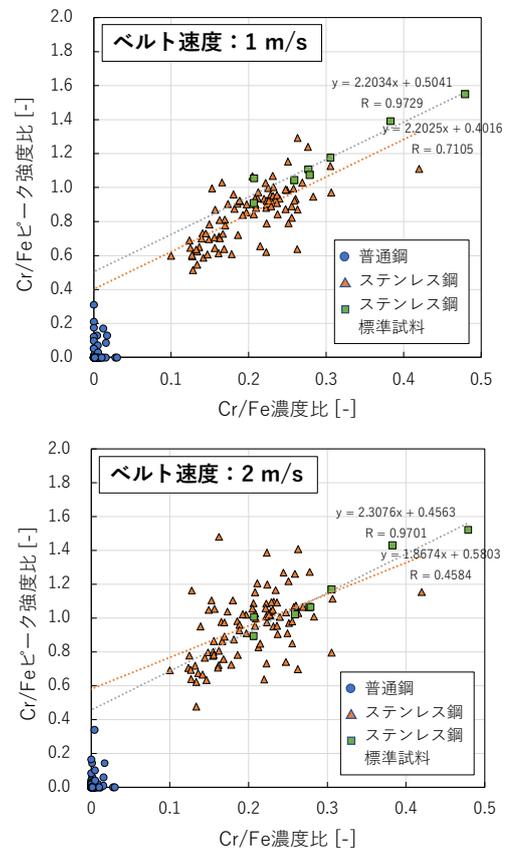


図 7 シュレッダ磁着物の LIBS ソーティングにおけるベルト速度の影響
(Cr/Fe ピーク強度と Cr/Fe 濃度比の関係，Cr II 286.573 nm)

nm および Fe I 366.974 nm)

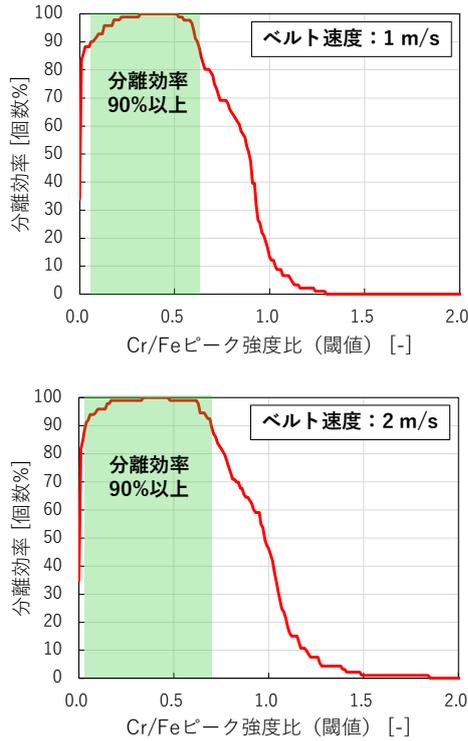


図8 シュレッダ磁着物の LIBS ソーティングにおけるベルト速度の影響（普通鋼のステンレス鋼に対する分離効率，Cr II 286.573 nm および Fe I 366.974 nm)

3.3 LIBS 分析における試料表面粗度の影響

LIBS ソーティングにおいて、試料粒子表面の粗度はプラズマ生成に大きく影響する。例えば、表面がほぼ鏡面に近い場合は照射レーザーの反射により対象物構成原子の励起が起きにくく、粗度が大き過ぎれば表面傾斜による試料表面単位面積当たりのレーザーエネルギー密度の低下および生成するプラズマ形状の不正等のために、得られるピーク強度が低下することが過去の当研究室の成果として知られている¹⁻³⁾。ここでは、ステンレス鋼標準試料を様々に加工した試料を用いて、これらの影響について検討した。

図9には、表面粗度の異なる各種試料のCrとFeのピーク強度と表面粗度（算術平均粗さ）との関係を示した。ここに、無加工：標準試料そのまま，DP：標準試料表面をダイヤモンドペーストによる鏡面仕上げ，#800・#40：標準試料表面をそれぞれ800番・40番の板やすりにて研磨，棒やすり粗目・中目：標準試料表面をそれぞれのやすりにて研磨，したものである。なお，ショットブラストした表面はいずれも他のものに比べてくすんだ色をしており，物理的な構造変化以外の要素が考えられたため，ここでは近似曲線のデータから除いた。図9より，Cr・Fe いずれも，算術平均粗さ 0.1~2.0 μm 程度でピーク

ーク強度が最大を示しており，金属試料における LIBS の最適表面粗度範囲が示された。このピーク強度への表面粗度の影響は実際のスクラップ試料においても同様の傾向を示しており，こうした微小な表面の凹凸が LIBS 発光挙動に影響を与えることが分かった。

図10には，上記で使用した試料のCr/Feピーク強度比と表面粗度の関係を示した。Cr・Feそれぞれのピーク強度が表面粗度に影響されるのに対して，Cr/Feピーク強度比はショットブラストを含むすべての試料においてほぼ一定値を示しており，ピーク強度比を採ることによって試料表面粗度の影響を低減できることが分かった。ここに，照射するレーザーエネルギーの僅かな変動や各種試料状態の影響を低減させるために検知対象各元素のピーク強度比を使用することはよく行われるが，試料の表面粗度の影響も低減できることが明らかとなった。

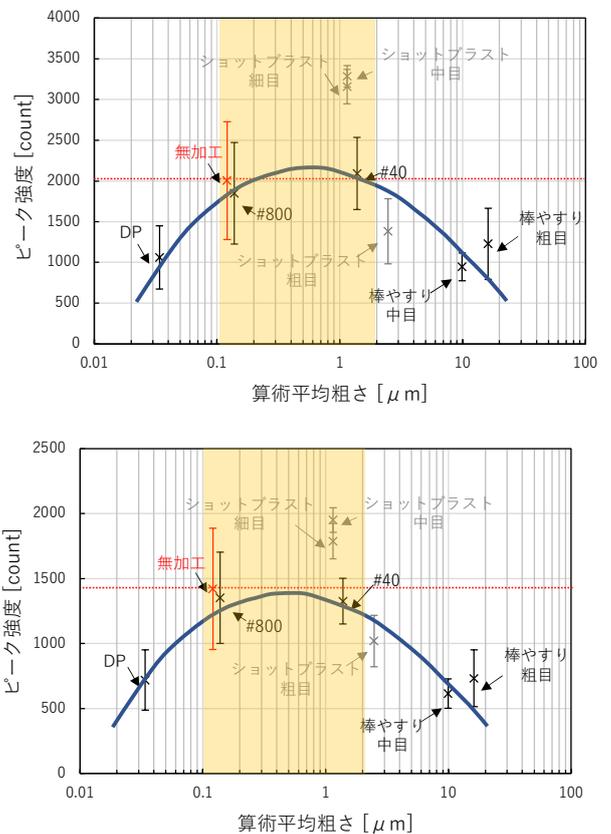


図9 ステンレス標準試料における発光強度と表面算術平均粗さの関係（左図：Cr II 286.573 nm，右図：Fe II 244.524 nm)

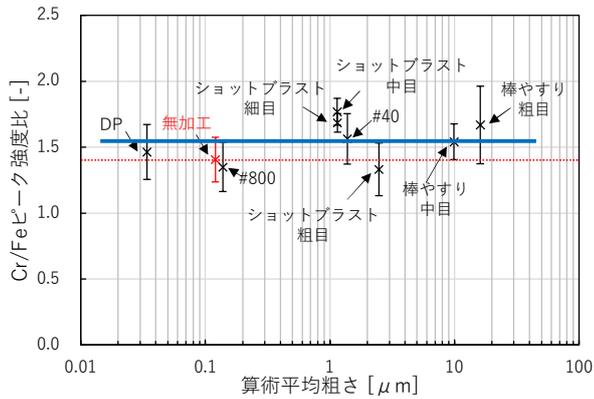


図 10 ステンレス標準試料における Cr/Fe ピーク強度比と表面算術平均粗さの関係 (Cr II 286.573 nm および Fe II 244.524 nm)

3. まとめ

LIBS ソーティングによる鉄合金類相互分離のための基礎研究として、シュレッダ磁着物中のステンレス鋼の除去を目的として選別試験を行うとともに、その際に課題となる LIBS 分析での粒子表面粗さの影響について検討した。得られた主な結果を以下に記す。

- (1) ステンレス鋼標準試料を使用し、Cr 発光線の自己吸収の度合いは発光の際の下位エネルギー準位の高いものほど小さくなることを見出した。
- (2) シュレッダ磁着物産物粒子の LIBS ソーティングにおいて、各試料粒子の Cr/Fe ピーク強度比を閾値とすることにより、高精度 (分離効率 97 %程度) でステンレス鋼を除去できること分かった。
- (3) シュレッダ磁着物中のステンレス鋼の Cr・Fe ピーク強度は標準試料に比べて低く、また試料の Cr・Fe それぞれの濃度との相関性も低かったが、Cr/Fe ピーク強度比を採ることにより、その値は標準試料とほぼ同様となり、濃度との相関性も改善された。
- (4) LIBS ソーティングにおいて、高ベルト速度 (2 m/s) では低ベルト速度 (1 m/s) に比べて、Cr・Fe ピーク強度のばらつきが大きくなり、普通鋼からのステンレス鋼の分離精度は低下するが、Cr/Fe ピーク強度比を採ることによりそれが大きく改善されることが分かった。
- (5) ステンレス鋼試料の LIBS 分析において、Cr・Fe それぞれのピーク強度が最大となる試料表面の算術平均粗さは 0.1~2.0 μm の範囲であり、それより滑らかでも粗くてもピーク強度が低下することが判明した。また、Cr/Fe ピーク強度比は、表面粗さの影響をほとんど受けずほぼ一定値を示すことも分かった。

4. 次年度の研究計画

本年度得られた詳細なデータを基に、標準試料・実スクラップ試料等各種鉄合金類について各種条件による LIBS ソータによる選別試験を行い、その選別結果を評価するとともに、結果の原因を探る。

謝辞： 本研究は、環境省・令和 3 年度脱炭素型金属リサイクルシステムの早期社会実装化に向けた実証事業 (包括的中間処理 (ソーティングセンター4.0) の実現に向けた再資源化技術・システム実証) の経済的支援を得て実施したものであり、ここに関係各位に謝意を表す。

3. 引用文献

- 1) S. Owada, T. Hatano, R. Togawa, K. Wagatsuma, S. Kashiwakura, and T. Nakamura: Influence of Various Parameters in LIBS for the Application to Sorting, Sensor Based Sorting & Control 2016, Aachen, pp. 1-10, 2016
- 2) R. Togawa, T. Hatano and S. Owada: Study on the Applicability of LIBS to Sorting, 13th Int. Symp. East Asian Resources Recycling Technology (EARTH2015), Pattaya, pp. 730-736, 2015
- 3) 波多野孝亮, 大和田秀二, 我妻和明, 柏倉俊介: ソーティングを想定した LIBS に関する各種パラメータの影響, 資源・素材学会春季大会 (千葉), no. 1207, pp. 1-7, 2015