

# 次世代型超省エネルギーリサイクル技術開発

研究代表者 大和田 秀二  
(創造理工学部 環境資源工学科 教授)

## 1. 研究課題

1. LIBS ソータによる鉄合金相互分離に関する基礎研究—試料表面粗度，試料傾斜角および移動速度の影響—
2. 使用済み三元型リチウムイオン電池からの Ni 分濃縮プロセスの開発
3. 坑廃水に含まれる各種重金属低減化法の開発および地球化学的機構解明
4. 最終処分場内における廃棄物安定処分に関する情報収集

## 2. 主な研究成果

1. LIBS ソータによる鉄合金相互分離に関する基礎研究—試料表面粗度，試料傾斜角および移動速度の影響—

当研究室にて開発した LIBS ソータによる選別結果に及ぼす試料の表面傾斜角，表面粗度，および移動速度の影響を，各種の鉄合金類を用いて調査するとともに，その原因について考察した。

試料の表面粗度については，算術平均粗さ $0.1\sim0.2\ \mu\text{m}$  および $1.0\sim2.0\ \mu\text{m}$  の領域にCr の原子線・イオン線ともに発光強度のピークが確認されたが，総じて算術平均粗さ $2.0\ \mu\text{m}$  までは表面粗度の増加に伴って発光強度が増加する傾向を示した。このことは，試料表面粗度の増加に伴って，試料の吸収するレーザーエネルギー量，蒸発・励起される試料量，そして発生するプラズマの断面積のいずれもが増加することからも裏付けられた。また，Cr の原子線とイオン線を比較すると，発光強度は前者の方が大きかったが，この違いは，試料表面粗度の増加に伴うプラズマ体積の増加により，プラズマ単位体積あたりで吸収されるレーザーからのエネルギーが減少し，それによりプラズマ温度および電子数密度が減少して，励起された原子のイオン化率が減少するためと推定された。なお，算術平均粗さ $2.0\ \mu\text{m}$  以上では，Cr の原子線・イオン線ともに発光強度は減少しており，この領域では，表面のマクロ的な凹凸が複雑に影響すると推定された。

試料傾斜角度については，Cr の原子線・イオン線の発光強度はどちらも傾斜角度 $0\rightarrow20^\circ$ で増加し，その後減少するが，原子線の発光強度は $40^\circ$ で一旦増加し，その後減少した。これは傾斜角度 $20^\circ$ まではクレータ（レーザー照射痕）面積の増加とともに蒸発・励起する試料量が増加し，Cr の原子線・イオン線ともに発光強度が増加するためと推定された。それ以上の傾斜角度では，クレータ面積は増加するが，試料表面でのレーザーのエネルギー密度が減少するため蒸発・励起する試料量が減少し，Cr の原子線・イオン線ともにその発光強度が減少すると考えられた。そして傾斜角度 $40^\circ$ ではプラズマ温度と電子数密度が大きく減少し，それによってイオン化率が低下することで，イオン線の発光強度が減少し，相対的に原子線の発光強

度が増加すると推定された。

試料移動速度については、通常のLIBS ソーティングでのベルトコンベア速度である0～3.0 m/s の範囲では、LIBS分析結果にほとんど影響を与えないことが分かった。

LIBS ソーティングにおいては、不規則形状の試料が分析対象となるため、上記の試料表面粗度や傾斜角度の影響をなるべく低減することが肝要だが、これは、上位順位のほぼ等しいCr と Fe の原子線同士のCr/Fe 発光強度比を採ることで解決できることが判明した。

## 2. 使用済み三元型リチウムイオン電池からの Ni 分濃縮プロセスの開発

本研究では、使用済み自動二輪用三元系LIB の過熱水蒸気焙焼、選択粉碎、ふるい分け、浮選、磁選の処理フローを提案し、グラファイトの回収と正極・負極活物質の濃縮を試みた。過熱水蒸気焙焼において、破裂セルでは正極活物質成分（約8 割がLiNiO<sub>2</sub>，約1割がLiCoO<sub>2</sub>）のほとんどがNi，Co の金属相まで還元され、非破裂セルではNi，Co の金属相に加えてNiO 相，CoO 相が確認された。また、集電体成分のAl，Cu はいずれも酸化されずその脆化を防止することができた。焙焼産物の一次粉碎では、強固な鉄ニッケル合金（inver36）製セル筐体の切断によりそれら素材を粗粒側に回収することができ、二次粉碎では、Al 相と非破裂セル由来のNi 相およびNiO 相の片刃粒子の単体分離が促進され、粗粒群（+0.25 mm）に集電体成分（Al，Cu）を、細粒群（-0.25 mm）に正極・負極活物質（Ni，C）成分を選択的に濃縮させることができた（Ni・C 分に対するAl・Cu 分の分離効率：81.2%）。この細粒群に対してクロシンを捕収剤として浮選を行った結果、最適クロシン濃度 $1 \times 10^{-2}$  mol/L において、フロスとしてC 分を、テールとしてNi 分を、それぞれ濃縮（グラファイト品位：45.9→75.4 wt%，Ni 品位：25.2→48.7 wt%）できることが分かった。ここで分離されたC 分は高純度グラファイト製造の中間原料として、また、Ni 分は次工程での磁選適用によりさらに高純度化され、高純度Ni 製造原料として、それぞれ利用可能と考えられた。

## 3. 坑廃水に含まれる各種重金属の除去方法の開発および地球化学的機構解明

検討項目 1： 磁性 Fe ナノ粒子による As 除去プロセスの構築および共存元素の影響評価に取り組んだ。成果の概要は以下の通りである。

- ・ 磁性 Fe ナノ粒子単独系による溶液中からの As(V)除去は、表面吸着が主な反応機構であることを明らかとし、その時の除去能は 74.9 mg/g であった。ここにリン酸イオンやケイ酸イオン、炭酸イオンなどが共存すると、それぞれ 31.3 mg/g、47.0 mg/g、50.9 mg/g へと除去能が低下し、さらに一部の As(V)が As(III)へと還元されることを明らかとした。以上から、磁性 Fe ナノ粒子の使用に適した対象廃水を選定するための知見を得た。

検討項目 2： 吸着材として  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>、酸化剤として NaClO を用いた、坑廃水中からの Mn・Zn 同時除去、および地球化学的機構解明に取り組んだ。成果の概要は以下のようである。

- ・ NaOH による中和処理では、Mn 濃度を環境基準値以下まで低減化させるために pH を 9-10 へと高める必要があるが、NaClO を中和剤として用いることで、pH 6-7 で上記目標を達成できることを確認した。また、吸着材として  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> を用いることで、さらに効果的に Mn、そして Zn も除去できることを見出した。地球化学コード PHREEQC を用いた地球化学モデリングでは、 $\delta$ -MnO<sub>2</sub> への Mn の吸着が主な除去機構であることを明らかとし、坑廃水処理における  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 利用の有効性を定量的に確認した。

検討項目 3： 硫酸還元菌を用いた坑廃水中からの Cu，Zn 除去、および地球化学的機構解明

に取り組んだ。成果の概要は以下のようである。

- ・ 硫酸還元カラムを用いた連続通水試験により、Cu はカラム通水直後に、Zn は硫酸還元菌の活動が活発となるカラム中部において、ほぼ全量除去されていることを明らかとした。地球化学モデリングによる計算結果から、Cu は炭酸塩として、Zn は硫化物として除去されている様子が認められ、XAFS による固体分析によってこの計算結果の妥当性を検証した。結果、構築した地球化学モデルが硫酸還元カラムの重金属除去挙動の予測に効果的であることを見出した。

#### 4. 最終処分場内における廃棄物安定処分に関する情報収集

検討項目 1： 最終処分場内に廃棄された電池由来硫黄化合物の雨水との反応性に関する調査に取り組んだ。成果の概要は以下の通りである。

- ・ 144 時間の浸出試験の結果、廃棄までに生じた表面酸化の程度に応じて、硫黄化合物から溶出する硫黄イオン種が変化することを認めた。また、酸化試験を実施したところ、電池由来硫黄化合物表面は 72 時間以内に容易に酸化されることを明らかとした。以上より、最終処分場内で雨水と反応することで、硫酸イオンや亜硫酸イオンが溶出すること、またそれらのイオンが重金属と錯形成することで溶解性を高めてしまうことが懸念され、対策を講じる必要があることを提言するに至った。

検討項目 2： Hg 吸着硫化物が最終処分場内に廃棄された場合を想定し、周辺環境による Hg 脱離挙動への影響を評価した。成果の概要は以下の通りである。

- ・ Hg を吸着した黄鉄鉱が酸化されるに伴って Hg を脱離することが認められ、この脱離自体は好気・アルカリ条件で顕著であった。一方で、アルカリ条件では黄鉄鉱から溶出した Fe が即座に沈殿形成をし、溶出した Hg をトラップする形で再固定化することも、各種固体分析によって認められた。これを踏まえ、水銀吸着黄鉄鉱を最終処分場内に廃棄する場合には、黄鉄鉱からの Hg 脱離だけでなく、その後の再固定化まで見据えて、処分場内でも最適な周辺環境を選定する必要があることを見出した。

### 3. 共同研究者

所 千晴（創造理工学部・環境資源工学科・教授）

### 4. 研究業績

1. 大和田秀二： 廃棄物からの金属等のマテリアルリサイクル技術の現状と今後，環境技術会誌，no.188， pp.10-13， 2022 年 7 月
2. J. Qin, S. Yuan, M. Córdova-Udaeta, K. Oyama, C. Tokoro, Highly Efficient Cd<sup>2+</sup> Removal Using Tobermorite with pH Self-Adjustment Ability from Aqueous Solution, Materials 16(3), 1314 (2023)
3. K. Oyama, K. Hayashi, Y. Masaki, T. Hamai, S. Fuchida, Y. Takaya, C. Tokoro, Geochemical Modeling of Heavy Metal Removal from Acid Mine Drainage in an Ethanol-Supplemented Sulfate-Reducing, Column Test, Materials, 16(3), Article number 928 (2023)
4. 淵田 茂司, 田嶋 翔太, 所 千晴, δ-MnO<sub>2</sub> 吸着剤および NaClO 酸化剤を用いた高濃度 Mn・Zn を含む酸性坑廃水の最適処理方法の検討, Journal of MMIJ, 138(11), 160-169 (2022)
5. Y. O. Zubair, S. Fuchida, C. Tokoro, Adsorption and Microscopic Analysis of Arsenate

- Uptake by Magnetic Fe Nanoparticles: a Detailed Study on Coexisting Anions Effects, Water, Air, & Soil Pollution. 233, Article number 484 (2022)
6. K. Tsuchiya, S. Fuchida, C. Tokoro, Synthesis and selenate removal of magnesium–aluminum-layered double hydroxide particle using magnesium oxide, International Journal of Environmental Science and Technology. Access available to view online, DOI: 10.1007/s13762-022-04653-3 (2022)
  7. S. Fuchida, J. Xue, S. Ishida, C. Tokoro, Kinetic Investigation of Initial Oxidative Dissolution of Pyrite in Alkaline Media (pH 9–12) and Influence of Ca and Mg: A Fundamental Study for Pyrite Depression in Froth Flotation, Journal of Sustainable Metallurgy, 8(2), 732-741 (2022)
  8. M. Yoneyama, Y. Fueki, S. Owada, S. Kashiwakura, K. Shimizu, and T. Senga: Possibility on the Mutual Separation of Fe Alloys by LIBS Sorting, EARTH 2022, Tainan, A21, pp.1-5, 2022. 11
  9. H. Ito, M. Onishi, M. Yoda, S. Owada, K. Ichitsubo, Y. Ishida, K. Takizawa and T. Sugisawa: Mutual Separation of Aggregate and Cement Paste in Wasted Concrete by Selective Grinding, EARTH 2022, Tainan, A20, pp.1-4, 2022. 11
  10. K. Shimizu and S. Owada: Development of Simplified Vulnerability Evaluation on Critical Materials for Appropriate Criticality Assessment for Policy Makers Using Input-Output Tables, EARTH 2022, Tainan, F9, pp.1-4, 2022. 10
  11. S. Owada: Importance in Sensor Based Sorting to Sound Metals Recycling, Sensor Based Sorting and Control SBSC2022, pp. 281-290, Apr. 2022

#### 4.1 総説・著書

1. 大和田秀二:「廃プラスチックの現在と未来—持続可能な社会におけるプラスチック資源循環—」, 日本エネルギー学会編, コロナ社, pp. 155-162, (分担執筆), 2023.
2. 所千晴: 資源循環論から考える SDGs, エネルギーフォーラム. 2022.
3. 石井駿, 淵田茂司, 高谷雄太郎, 所千晴: 硫化物を含む廃棄物の安定管理を目的とした硫黄化合物の溶出挙動に関する基礎研究, 硫酸と工業, Vol.76, No.4, pp.51-61, 2023.
4. 所千晴: 水酸化第二鉄へのヒ素の共沈機構, あいちシンクロトロン光センター2020 年度年次報告. 2022, pp. 15-19.

#### 4.2 招待講演

1. 大和田秀二: 資源処理工学の基礎と応用に関する一連の研究, 資源・素材学会 学会賞(学術功績賞)受賞記念講演, 資源・素材学会春季大会, 千葉工業大学・津田沼キャンパス, pp.1-45, 2023 年 3 月
2. 大和田秀二: 次世代型資源循環プロセス, 双日, 招待講演, pp.1-27, 2023年3月
3. 大和田秀二: 物理選別を巡る最新動向と今後の課題, JX金属戦略技研, 招待講演, pp.1-28, 2023年3月
4. 大和田秀二: 風力発電設備の解体とリサイクルくしまエネルギー・環境・リサイクル関連産業研究会, 令和4年度第2回くしまエネルギー・環境・リサイクル関連産業研究会, 招待講演, ホテルプリシード郡山, , pp.1-30, 2023年2月15日
5. 大和田秀二: リチウムイオン電池のリサオクル技術, 日本産業機械工業会循環ビジネス交流会, 招待講演, 日本産業機械工業会大会議室 / via Webex, 招待講演, pp.1-79, 2023 年 1 月 16 日

6. 大和田秀二：今後のリサイクル業界の在り方 & 本庄・早稲田地域における G 水素社会構築 PJ および鈴木商会との環境省 PJ, 招待講演, pp. 1-23, 1-34, 2022 年 12 月
7. 大和田秀二：リサイクルの最新技術動向 & リチウムイオン電池のリサイクル技術, ツネイシカムテックス招待講演, pp. 1-23, 1-40, 2022 年 9 月
8. 大和田秀二：破碎・選別よろず話ー分けるには訳がある(その 2)ー, エコ計画招待講演, pp.1-21, 2022 年 8 月
9. 大和田秀二：リサイクルの最新技術動向, アーステクニカ特別講演, pp.1-24, 2022 年 4 月
10. 大和田秀二：破碎・選別よろず話ー分けるには訳があるー, エコ計画招待講演, pp.1-21, 2022 年 4 月
11. K. Shimizu<sup>1</sup> and S. Owada: Development of Simplified Vulnerability Evaluation on Critical Materials for Appropriate Criticality Assessment for Policy Makers Using Input-Output Tables, Invited lecture, EARTH 2022, Tainan, F9, pp.1-4, Oct., 2022.
12. C. Tokoro: Advanced physical separation technology to achieve both of carbon neutrality and resource recycling (Invited lecture), ICCCI 2022, Fujikyū, Nov. 15-18, 2022.

#### 4.3 受賞・表彰

1. 大和田秀二：資源・素材学会学術功績賞, 2022 年 3 月
2. S. Ishii, K. Oyama, S. Fuchida, C. Tokoro, Evaluation of the long-term chemical stability of adsorbed Hg on pyrite surfaces under various redox and pH conditions. Best Oral Presentation Award, The 16th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (EARTH 2022), (10 月 31 日-11 月 1 日, Tainan City, Taiwan&オンライン), 2022, G4.
3. 石井駿, 小山恵史, 淵田茂司, 所千晴, 優秀ポスター賞, 水銀含有廃棄物の安定処分を目的とした黄鉄鉱表面の吸着態水銀の再溶出及び再固定に関する基礎研究, 第 19 回「資源・素材・環境」技術と研究の交流会, (8 月 1 日-5 日, オンライン), 2022, B-1-05.

#### 4.4 学会および社会的活動

1. M. Yoneyama, Y. Fueki, S. Owada, S. Kashiwakura, K. Shimizu, and T. Senga: Possibility on the Mutual Separation of Fe Alloys by LIBS Sorting, EARTH 2022, Tainan, A21, pp.1-5, 2022. 11
2. H. Ito, M. Onishi, M. Yoda, S. Owada, K. Ichitsubo, Y. Ishida, K. Takizawa and T. Sugisawa: Mutual Separation of Aggregate and Cement Paste in Wasted Concrete by Selective Grinding, EARTH 2022, Tainan, A20, pp.1-4, 2022. 11
3. K. Shimizu<sup>1</sup> and S. Owada: Development of Simplified Vulnerability Evaluation on Critical Materials for Appropriate Criticality Assessment for Policy Makers Using Input-Output Tables, EARTH 2022, Tainan, F9, pp.1-4, 2022. 10
4. S. Owada: Importance in Sensor Based Sorting to Sound Metals Recycling, Sensor Based Sorting and Control SBSC2022, pp. 281-290, Apr. 2022
5. 笛木雄大, 大和田秀二: LIBS ソータによる鉄合金相互分離に関する基礎研究ー試料表面粗度, 試料傾斜角および移動速度の影響, 資源・素材学会春季大会, 講演要旨集, vol.10, no.1, pp.1-7, 2023 年 3 月
6. 野田健斗, 大和田秀二, 山口勉功, 大川直樹, 松本佳織: 使用済み三元型リチウムイオン電池からの Ni 分濃縮プロセスの開発, 資源・素材学会春季大会, 講演要旨集, vol.10, no.1, pp.1-7, 2023 年 3 月

7. 大和田秀二：早大成果報告，令和4年度地域共創・セクター横断型カーボンニュートラル技術開発・実証事業・カーボンニュートラルに向けた次世代型低濃度アルミドロスの有効利用技術開発，pp.1-12，2023年3月
8. 大和田秀二：次世代型資源循環プロセス，第 21 期「フォーラム環境塾・環境技術講座」，pp. 1-57，1207，2022
9. 米山基樹，笛木雄大，大和田秀二，清水孝太郎，千賀太喜：LIBSソータによる鉄合金類相互分離に関する基礎研究，資源・素材学会関東支部「第 19 回「資源・素材・環境」技術と研究の交流会」，ポスター発表，0801，2022
10. 石野歩夢，野田健斗，大和田秀二，大川直樹，杉原伸彦，松本佳織：リン酸鉄リチウムイオン電池のリサイクルプロセスの開発，資源・素材学会関東支部「第 19 回「資源・素材・環境」技術と研究の交流会」，ポスター発表，0801，2022
11. 大和田秀二：PV パネルのリサイクル技術動向，AndTec セミナー，pp.1-24，0622，2022
12. 所千晴：SDGs 達成に向けての市民の役割～持続可能な未来とまちづくりの考え方～，薩摩川内市 SDGs チャレンジ シンポジウム，(3 月 12 日，薩摩川内市国際交流センター，鹿児島県&オンライン)，2023.
13. 所千晴：SDGs、カーボンニュートラルからみる「水」の問題－SDGs を踏まえた将来の鉱害防止事業の在り方－，旧松尾鉱山新中和処理施設 40 周年記念シンポジウム「北上川から、環境新時代を考える」(JOGMEC 主催)，(9 月 13 日，いわて県民情報交流センター，岩手&オンライン)，2022.