



躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

金属スクラップのリサイクルにおける適切な質の追求

Investigation of Appropriate Quality in the Recycling of Scrap Metal

柏倉俊介

Shunsuke Kashiwakura

立命館大学
理工学部機械工学科
講師

1 はじめに

筆者の研究対象は「鉄鋼スクラップのリサイクルに伴う鉄鋼随伴元素の効率的な再利用」および「そのリサイクルが社会実装された際の波及効果の定量分析」である。東北大学の環境科学研究科において博士号（環境科学）を取得した後、2つの研究機関において研究を進めてきたが、本稿ではその一部を紹介するとともに、今後の展望について述べさせて頂く。

2 博士課程の修了まで

筆者は2004年に東北大学工学部の金属プロセス工学講座に配属された。本講座は1923年に東北帝国大学金属工学科の第一講座として発足した、非常に歴史のある研究室である。私が配属時には長坂徹也教授が講座を率いており、筆者は長坂先生の「材料工学における環境問題を大局的に捉える視点」に多大なる尊敬と興味を抱きながら配属を希望し、それが実現した。当時の東北大学においては2003年に大学院環境科学研究科が新規に発足し、長坂研究室は学部としては工学部に、大学院としては大学院環境科学研究科に所属する珍しい研究室であったが、当時学部生であった筆者は鉄鋼随伴元素のマテリアルフロー及びリサイクルについて、鉄鋼材料から入り環境科学に至るまで、シームレスな学びが提供されていたことを実感している。

博士課程では鉄鋼材料分野とは少々離れたが、火力発電所において発生する石炭フライアッシュが含有しており、有効利用の拡大の妨げとなる環境規制物質として粒子表面に脳化する傾向のあるホウ素、ヒ素、およびセレンをピックアップし、フライアッシュの表面酸洗浄の溶出挙動の解明など

に取り組んだ。この前段階としてこれらの環境規制物質の存在形態やその生成挙動を、プロセスをさかのぼって解明すること、更にはこの酸洗浄プロセスが社会実装された際の環境負荷低減効果の波及に関する影響評価まで一気通貫で行った¹⁴⁾。この「一気通貫」という言葉は長坂先生が素材製造プロセスやその環境影響に対する大局観を表す際によく用いていらした言葉であり、今も筆者に染み着いている。

3 レーザー誘起ブレイクダウン分光法による鉄鋼スクラップ中の随伴元素の迅速分析

その後、2010年から2020年まで筆者が助教として所属していた東北大学金属材料研究所 分析科学研究部門は鉄鋼分野に関連するプラズマ分析をメインテーマに掲げていた。筆者はそのプラズマ分析のうちレーザー誘起プラズマ発光分光分析法 (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) を中心に鉄鋼分析に関連する研究に従事してきた。LIBSは固体発光分光分析に属し、高出力のパルスレーザーを鉄鋼のような固体の表面に集光照射することによって、表面元素のアブレーションとそれに伴う衝撃波の発生と断熱圧縮に伴うレーザー誘起プラズマを生成させ、その内部での励起/脱励起による原子/イオン発光を分析する手法である^{5,6)}。この発光現象はレーザーの照射からマイクロ秒のオーダーで終了するため、この検出と解析を含めてもミリ秒程度で分析が完了する非常に迅速な定量分析法である。鉄鋼分野においては後述する溶鋼中の炭素やマンガンリアルタイム分析や雑品スクラップ中のトランプエレメント濃度の迅速分析に関する研究を進めてきた⁷⁻¹⁰⁾。図1及び図2は検量線と呼ばれるものである。図1は鉄鋼中の銅について、図2はステンレス中のク

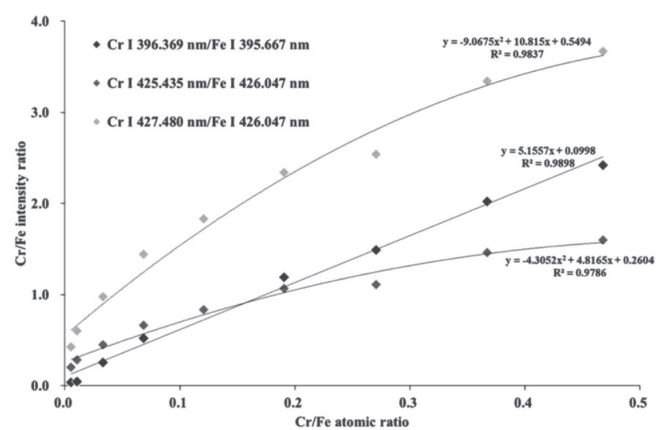
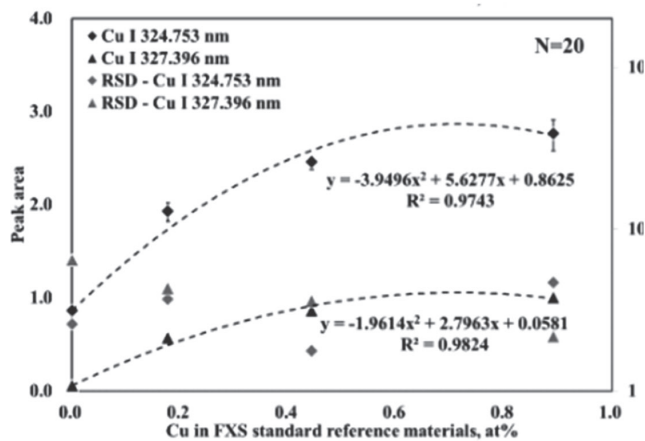


図1 鉄系標準試料中の添加元素による検量線(左: FXS 350-352中の銅 右: FXS 335-343中のクロム)

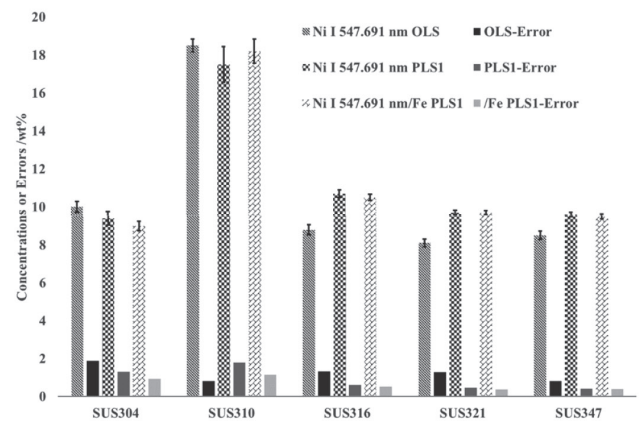
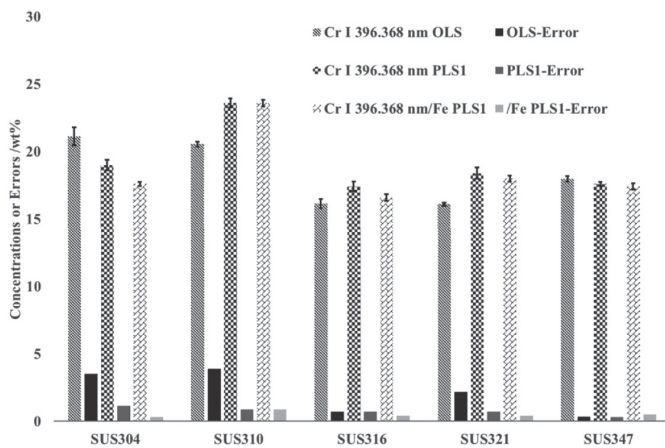


図2 単純検量線法とPLS回帰によるステンレス中のクロムおよびニッケルの回帰における正確度および精度の検討結果(左: クロム 右: ニッケル)

ロムやニッケル、モリブデンについて、それぞれ標準試料中の濃度とLIBSスペクトルにおける発光強度の関係を示したものである。標準試料中の測定対象元素の濃度が上がるにつれて、発光強度が負の偏倚を示していることが確認できる。これは自己吸収 (Self-Absorption) として知られるものであり、プラズマ中からの脱励起によって発生した原子発光が検出器に届く前にプラズマ中に存在する下位状態の原子の励起に使われてしまう現象である。レーザー誘起プラズマ中に存在する電子及び原子の特定の励起順位にある数はMaxwell-Boltzmann分布に従うため、励起順位が高いほどこの自己吸収の影響を受けにくくなる。このことはLIBSによる元素定量時における発光線の選択に極めて重要であり、現在市販されている装置群においてもメーカーの独自の発光線の選定がなされている。

LIBSと同じく固体発光分光分析法に分類される分析手法としてはスパーク発光分光分析法 (Spark-Discharge Optical Emission Spectroscopy, SD-OES) があり、鉄鋼生産の現場

においてはカントバックの名で広く用いられている。このカントバックと比較すると、LIBSはアブレーション時のサンプリング量が少ない。このことはプラズマからの原子/イオン発光強度のばらつきを増大させるため、その定量性の相対的な低さを補うべく、LIBSスペクトルから得られる定量値の改善のために種々の方法がとられてきた。特に計量化学 (Chemometrics) に基づく部分最小二乗回帰 (Partial-Least-Square Regression, PLSR) を用いた研究事例は非常に多い。このPLSRはスペクトル強度と濃度のそれぞれから共分散が最大となるような新たな特徴量を抽出し、これらを用いて直線回帰モデルを作成するものである。これらの特徴量はその抽出過程においてスペクトルのノイズ情報などが欠落することに加えて、スコアと呼ばれるその特徴量はそれぞれが直交するように選ばれる。そのため多重共線性が排除され、単純な検量線法と比べて非常に堅牢性が高い回帰を可能とする。筆者もまたPLSRにて鉄鋼中のマンガン、あるいはステンレス中の添加元素としてのクロムやニッケル、モリブデンなど

表1 シングルショットLIBSとPLS回帰を組み合わせた際の鉄鋼中のMnの定量における正確度および精度の評価

401 nm	Mn in CRM/wt%	1st	2nd	3rd	4th	5th	6th	Average/wt%	Recovery rate/%	RSD/%
	0.20	0.21	0.21	0.18	0.19	0.20	0.22	0.200	100	6.8
PLS factors	1.37	1.43	1.35	1.38	1.37	1.36	1.43	1.386	101	2.2
8	0.44	0.40	0.37	0.33	0.36	0.37	0.37	0.367	83	6.2
	0.77	0.62	0.62	0.65	0.71	0.65	0.76	0.668	87	7.8
ΣRMSEP	1.04	1.29	1.07	1.18	1.04	1.16	1.15	1.147	110	7.1
2.046 wt%	0.10	0.11	0.11	0.13	0.10	0.14	0.13	0.121	121	9.7

の添加元素の迅速定量を行い、表1あるいは図2のような結果を得た。特にマンガンの定量においては100mJ/p程度の比較的高出力のパルスレーザーではあるものの、単発の照射によって得られたLIBSスペクトルからの回帰結果は比較的高い定量性能と迅速性を兼ね備えている。また図2においてはPLSRにおけるステンレス中のクロム及びニッケルの濃度の回帰結果を従来の単純検量線法と比較したものであり、単純検量線法と比較して定量誤差の低減を可能にした。

4 機械学習の適用による金属スクラップの分類及び回帰の拡張

2020年以降は立命館大学理工学部機械工学科・エネルギー・資源循環工学研究室に講師として籍を置いている。引き続き金属スクラップのソーティングについての研究を中心に行っており、この研究は立命館大学グローバル・イノベーション研究機構 (Ritsumeikan Global Innovation Research Organization, R-GIRO) の第4期拠点形成型研究プログラムである「資源パラドックス問題の解決に向けたマルチバリュー循環研究拠点」の一部となっている¹⁰⁾。この拠点は筆者が進めてきた金属スクラップの高速選別といった要素技術的な研究内容を包含し、そもそもリサイクルしやすい形態の素材の開発から、選別後のリサイクルに伴う社会実装を踏まえた波及効果の評価など、資源循環を俯瞰的な視点で捉えたものとなっている。この拠点においては前述の計量化学的な手法に加えて機械学習による分類や回帰にも応用範囲を広げた研究を行っている。

5 おわりに

この拠点においては資源循環という共通のテーマを掲げる多数の研究室、および研究者との交流が盛んに行われています。また、その他にも日本学術振興会・製鋼第19委員会や日本鉄鋼協会の研究会I (溶鋼リアルタイム分析、およびLIBS実用場適用技術開発) などの研究会に所属させて頂くことが

でき、これらの場を通じた研究交流で拝受した知見については、自らのこれからの研究に余すことなく反映していきたいと考えておりますので、今後ともご指導・ご鞭撻の程、どうぞよろしくお願いいたします。

参考文献

1) S.Kashiwakura, H.Kubo, Y.Kumagai, H.kubo, K.Matsubae-Yokoyama, K.Nakajima and T.Nagasaka : Fuel, 88 (2009), 1245.

2) S.Kashiwakura, H.Ohno, K.Matsubae-Yokoyama, Y.Kumagai, H.Kubo and T.Nagasaka : J. Hazard. Mater., 181 (2010), 419.

3) S.kashiwakura, T.Takahashi and T.Nagasaka : Fuel, 90 (2011), 1408.

4) S.Kashiwakura, H.Ohno, Y.Kumagai, H.Kubo, K.Matsubae and T.Nagasaka:Chemosphere, 85 (2011), 598.

5) D.W.Hahn and N.Omenetto : Appl. Spectrosc., 64 (2010), 335A.

6) D.W.Hahn and N.Omenetto : Appl. Spectrosc., 66 (2012), 347.

7) S.Kashiwakura and K.Wagatsuma:Anal. Sci., 29 (2013), 1159.

8) S.Kashiwakura and K.Wagatsuma : ISIJ Int., 55 (2015), 2391.

9) S. Kashiwakura and K. Wagatsuma : ISIJ Int., 58 (2018), 1705.

10) S. Kashiwakura and K. Wagatsuma : ISIJ Int., 60 (2020), 1245.

11) 資源パラドックス問題の解決に向けたマルチバリュー循環研究拠点, available at <https://www.ritsumei.ac.jp/rgiro/project/fourth/yamasue/>, (accessed 2023-12-16).

(2023年12月26日受付)

先輩研究者・技術者からのエール

福岡工業大学 工学部 生命環境化学科 准教授

久保 裕也

柏 倉先生と私は同じ東北大学の長坂研究室出身で、博士課程まで共に過ごしました。研究室のスタートアップ期（私が1期生、柏倉先生が2期生）に所属していたこともあり、人、物、場所、テーマなどが度々大きく入れ替わる環境での研究生活でした。当時の柏倉先生は成績優秀で熱心に研究される方という印象があります。

指導教員の長坂徹也先生（現在・東北大学副学長）は、ハード系（製錬をベースとした技術）とソフト系（マテリアルフローや環境影響評価）両方の感覚を持った工学者の育成が重要とお考えでした。工学部でありながら経済学部出身の松八重一代先生（現在・東北大学教授）を助教に据えるほどで、ハード系に加えソフト系の研究テーマも多数設定されました。博士課程の学生には両方のテーマが課され、特に柏倉先生は学部から本格的にソフト系の研究に取り組み、現在の上司である山末英嗣先生（現在・立命館大学教授）とはその頃から接点、縁がありました。

長坂先生のもう1つの方針に、学部、修士、博士の6年間で研究テーマを意図的に変えて幅を広げるというものがありました。私も学部、修士、博士それぞれ異なる研究テーマに取り組みました。私が修士課程で研究してい

た石炭フライアッシュの研究を引き継いだのが柏倉先生で、その後大きく進展させて完成に漕ぎつけて頂き、個人的には非常に感謝しています。この研究では、石炭フライアッシュ表面に微量存在する環境規制物質の形態を様々な分析機器（NMR、オージェ電子分光法、TOF-SIMSなど）を駆使して解明する必要がありました。当時の私にとって分析機器は研究を進めるためのツールに過ぎませんでしたが、柏倉先生は各装置について相当深いところまで勉強されていたと推察します。博士号取得後に分析科学の高名な研究室の助教に着任されたときには驚嘆しました。

1つの研究テーマを何十年も深く続けてきた研究者と、様々な研究テーマを手掛けてきた研究者のどちらを高く評価するか？これは大学研究者の間で意見が割れる問題です。例えば、採用、昇格人事においては選考委員の構成で候補者の命運が分かれることすらあります。現在、柏倉先生は立命館大学に異動し、分析、選別装置というハード系と評価というソフト系を両立して研究を進めておられます。毛色の異なる両分野を深く研究されてきた方は間違いなく希少であり、様々な分野に展開する可能も秘めています。今後の御活躍を願っております。

日本製鉄（株）先端技術研究所 解析科学研究部 課長

相本 道宏

柏 倉先生と初めてお会いしたのは、まだ先生がフライアッシュの研究を進めている学生さんだった頃で、学位論文に必要なデータを取るために弊社の分析装置を借りにいらした際でした。筆者は当時から分析技術開発に携わっていましたが、この時は接点が少なかったものの、朴訥として、それでいてメカニズムの解明に非常に意欲的な、真面目な学生さんだなと感じたのを明瞭に覚えています。

無事に学位を取得された後は、そのまま大学に残られ、筆者も大変にお世話になった我妻和明先生の研究室にご所属されたことで、一気に接点が増えました。分析技術を用いてメカニズムを解明するご研究から、メカニズムを解明するための分析技術のご研究に変わられたという点で、恐らく最初は戸惑うことも多かったのではないかと思います。しかし朴訥とした印象はご経験を重ねるごとに薄れ、雄弁かつ精力的にご研究を進めておられます。

分析技術は、鉄鋼業に限らず、ものづくりに必要不可欠であると考えます。原料の受け入れ時の検査の一つとして、ものづくりの途中段階で狙い通りの組成になっているかという工程管理として、更に最終製品となった後にお客様の望むものになっているかという品質保証として活用されています。新しい製品を開発する際や、問題が生じた際の実態把握や解決のための指針、そして脱炭素社会の推進を含めた、環境負荷低減の観点からも非

常に重要です。一方で分析技術は、センシングの分野を除くと、近年は全く新しい原理原則を用いた手法の研究は少なくなり、既存の分析技術の応用先の拡大や、高感度化、高精度化、スキルフリー化する方向で進化（深化）が進んでいる様に感じています。先生は、注目されていたものの、ものづくりの分野であまり実用されてこなかったLIBS法に着目されました。この方法は、遠隔から非接触で分析対象の元素組成をリアルタイムに分析できる画期的な手法です。しかし、その原理のシンプルさに伴う外乱に弱いという特徴や、得られる発光スペクトルの複雑さから、分析技術研究（ラボ）と実用（現場）の間の高いハードルを乗り越えるのが非常に難しい技術であったと感じています。先生はいち早くデータの解析手法に着眼され、数学的手法であるケモメトリクスを導入することにより、分析の外乱要因をスマートに取り除き、複雑なスペクトルを優しく紐解くことで、技術を深化させ、ラボから現場に連れ出そうとご尽力されています。近年は、特にヨーロッパで盛んなスクラップの選別技術にこの手法を適用することを目的に取り組んでおられます。

勝手ながら先生のことを、分析技術の研究開発にかかわる仲間だと思っています。分析技術を数段上のレベルに引き上げる力をお持ちだと確信しておりますので、今後のご活躍に心から期待しております。