

塩ビ被覆銅線から銅および塩ビを 高度に回収する新規塩ビ剥離技術 の開発



TOHOKU
UNIVERSITY



東北大学 大学院
環境科学研究科

研究代表者：熊谷将吾

所属：東北大学大学院環境科学研究科 先端環境創成学専攻

研究実施期間：2017～2018年度

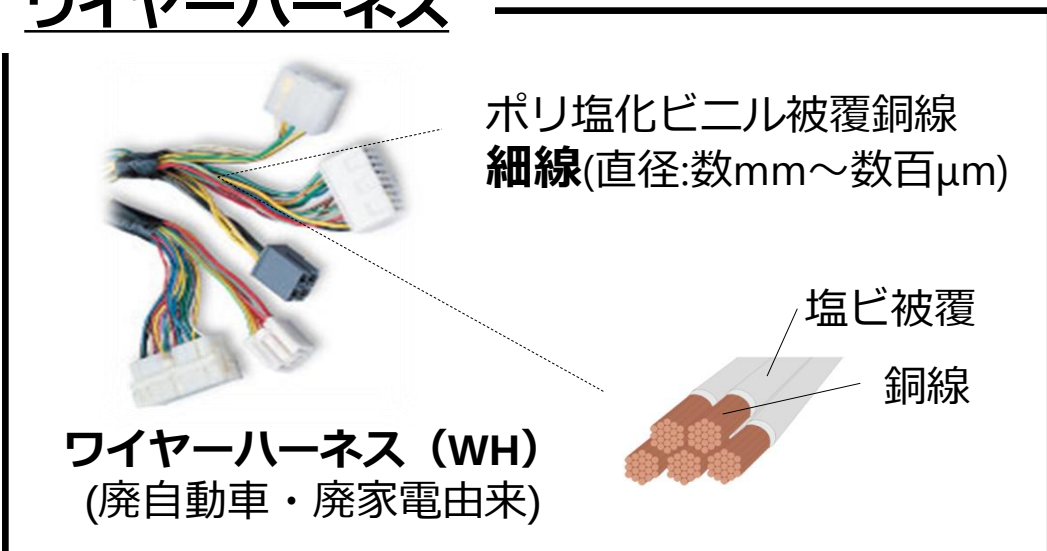
2019年3月14日

平成30年度環境研究総合推進費研究成果発表会

研究の背景・目的

ワイヤーハーネスリサイクルの現状と本研究の目標

ワイヤーハーネス



国内廃棄量：約**25,000 t/年**（銅量ベース）



これまで **大半が低価格で中国に輸出**

これから 中国：雑廃線を輸入禁止対象
WHの国内滞留が深刻化

本研究 **細線から高品位の銅および塩ビを回収する新規剥離技術を開発**

既存のリサイクル手法：**不適**

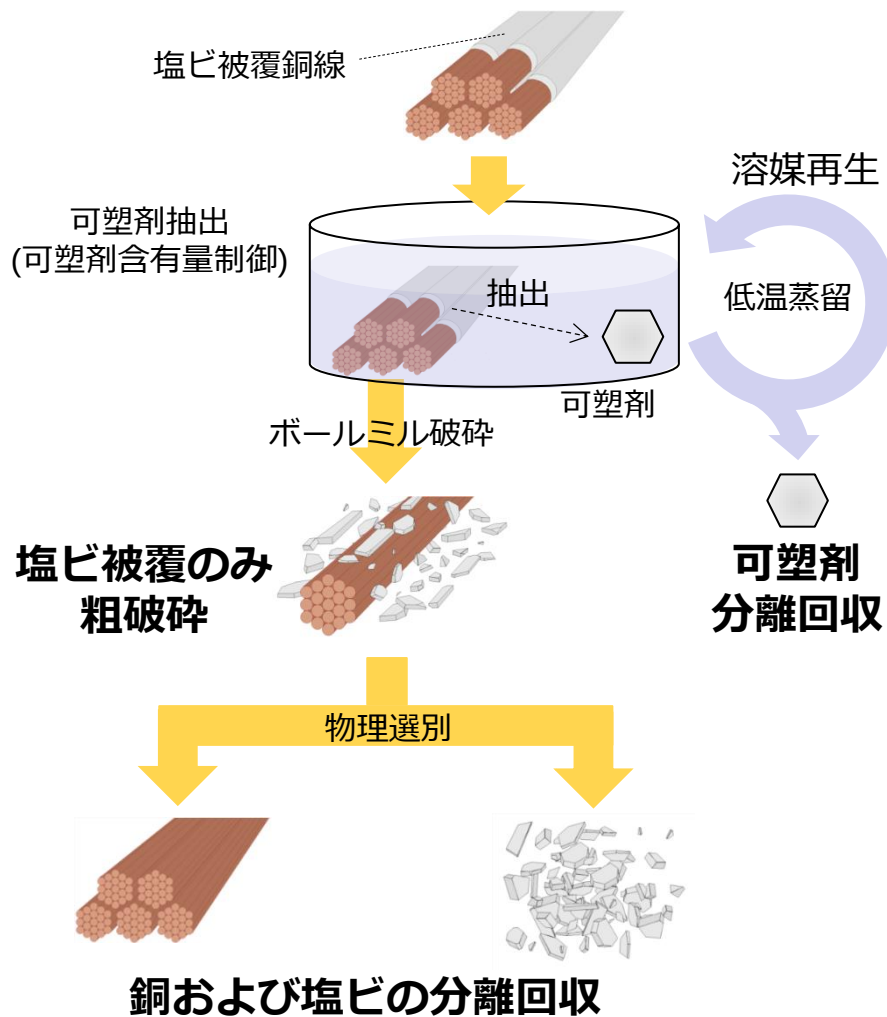


国内リサイクル困難

- ✓ 経済的損失
 (参考) 雑銅線(Cu80%以上)：486円/kg
 一号銅線(Cu99.9%以上)：670円/kg
 自動車ハーネス：238円/kg

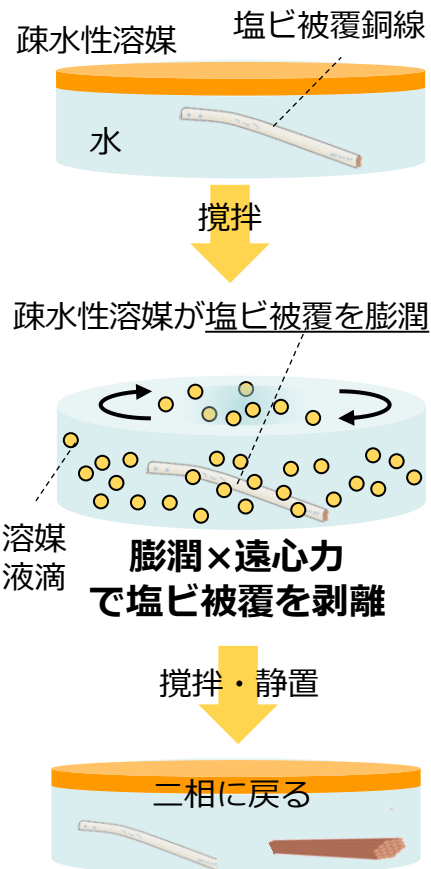
本研究で開発した二つの塩ビ剥離技術

①可塑剤抽出法による塩ビ被覆脆化およびボールミルによる塩ビ剥離



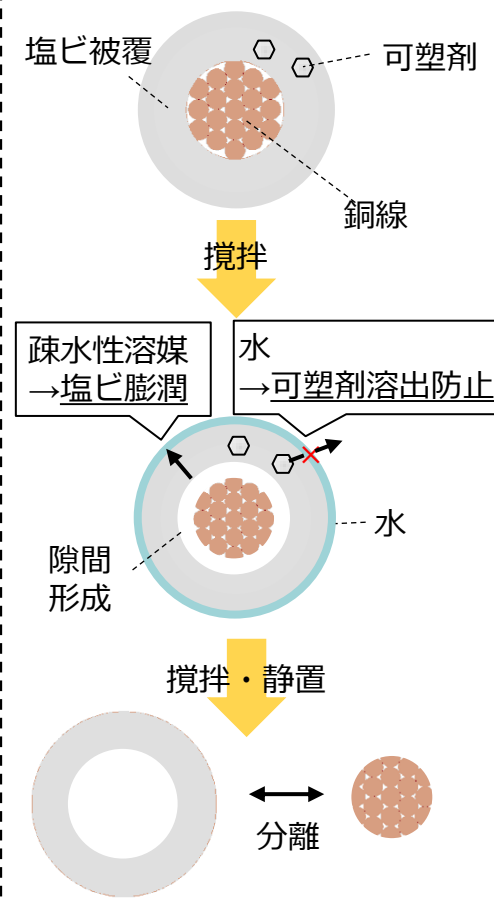
②水/疎水性混合溶媒による塩ビ被覆膨潤および遠心力による塩ビ剥離

プロセス全体のイメージ



銅および塩ビ（可塑剤含有）の分離回収

塩ビ被覆銅線断面図



研究成果①

可塑剤抽出法による塩ビ被覆脆化 およびボールミルによる塩ビ剥離

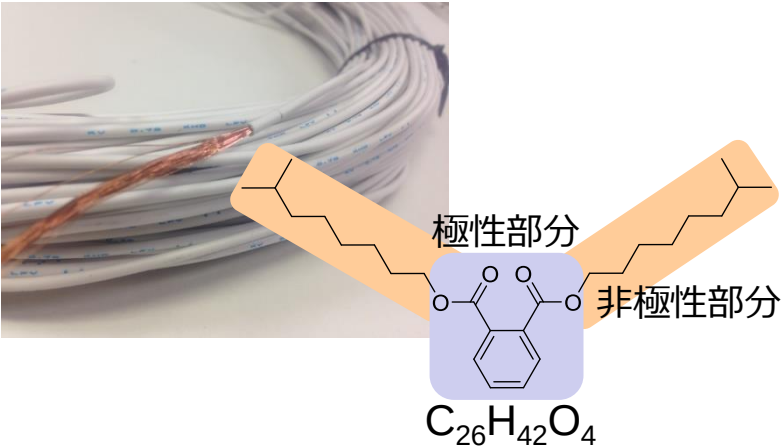
- J. Xu, N. Tazawa, S. Kumagai*, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka, “Simultaneous recovery of high-purity copper and polyvinyl chloride from thin electric cables by plasticizer extraction and ball milling” *RSC Advances*, 8 (2018) 6893.
- J. Xu, J. Lu, S. Kumagai*, T. Kameda, Y. Saito, K. Takahashi, H. Hiroshi, T. Yoshioka, “Validation of a deplasticizer–ball milling method for separating Cu and PVC from thin electric cables: A simulation and experimental approach”, *Waste Management*, 82 (2018) 220.

細線試料および可塑剤抽出試験方法

試料

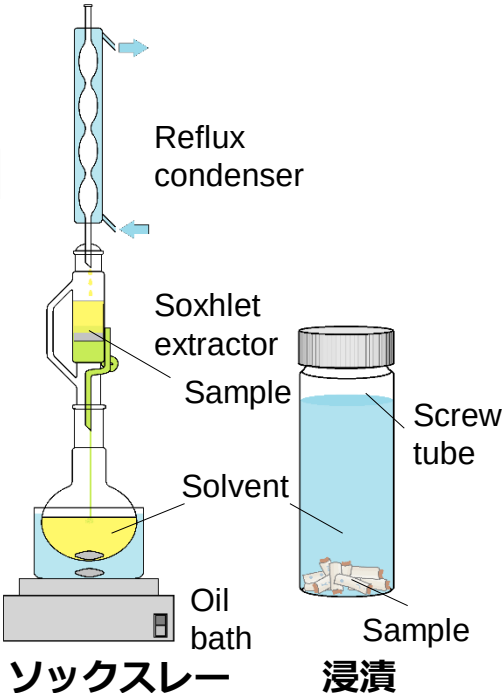
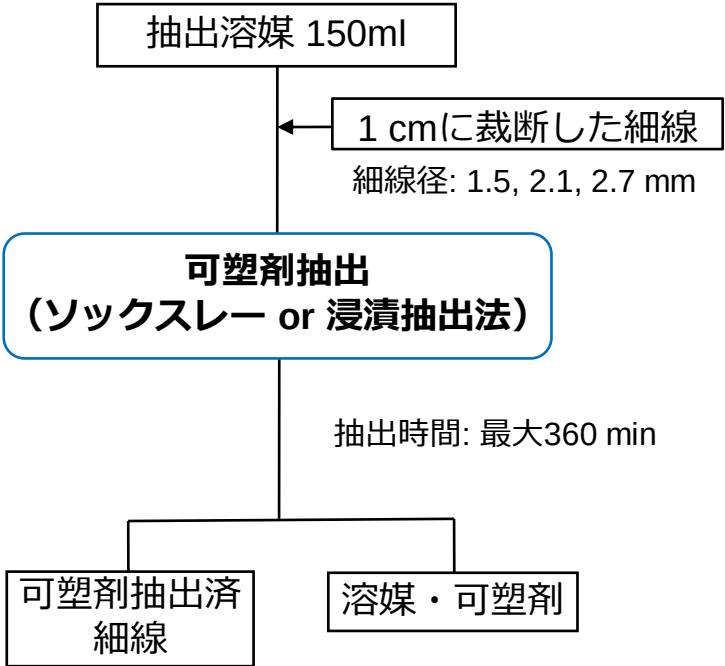
汎用単芯電線（ミスミ(株)）
 型番：KV-0.75-W-100、KV-0.3-W-100、KV-1.25-W-100

細線径 [mm]	Cu [wt%]	DINP [wt%]	塩ビ被覆材 [wt%]	塩ビ被覆厚み [mm]
1.5	53	18	29	0.4
2.1	63	18	19	0.5
2.7	63	18	19	0.6



フタル酸ジイソノソニル
 (DINP) の化学構造式

可塑剤抽出



抽出率 R_{Ext} の定義

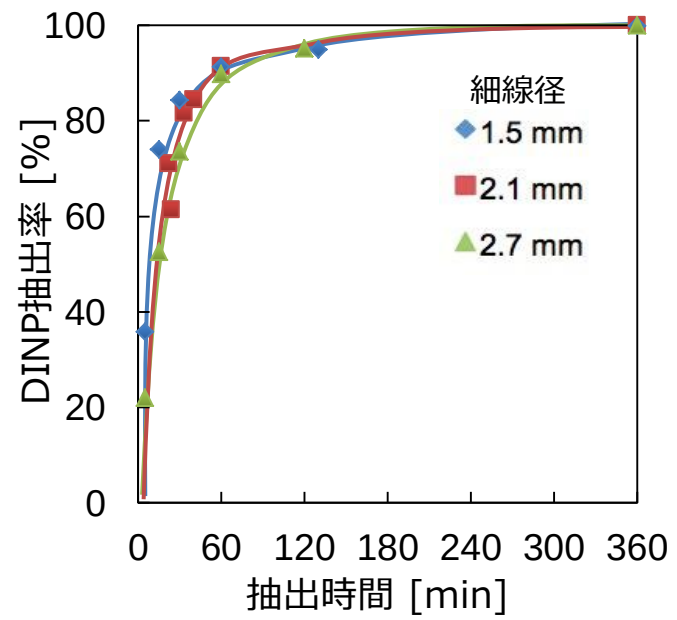
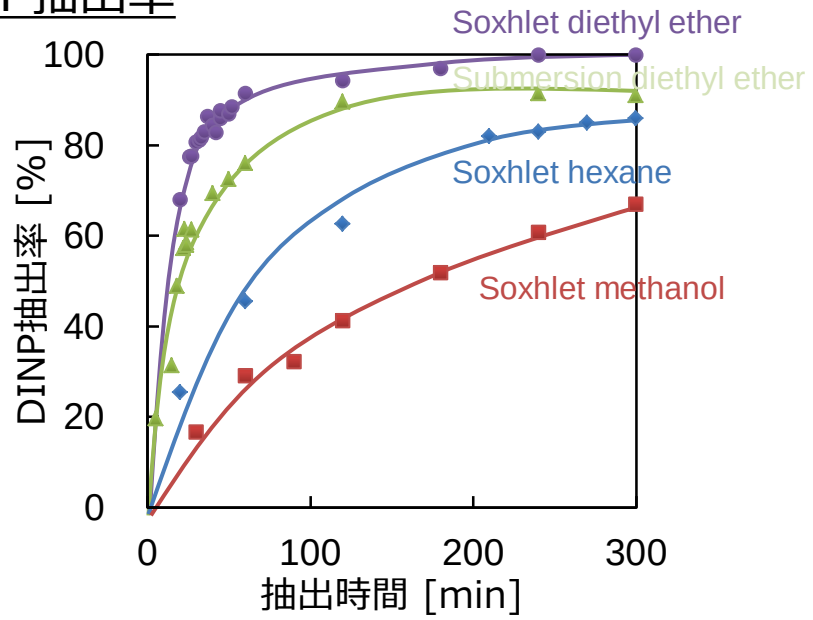
$$R_{Ext}[\%] = \frac{m_E}{m_I} \times 100\%$$

m_E [g]: 抽出されたDINP重量
 m_I [g]: 細線に含まれるDINPの初期重量

DINP抽出試験および試料硬さに及ぼす可塑剤抽出の効果



DINP抽出率

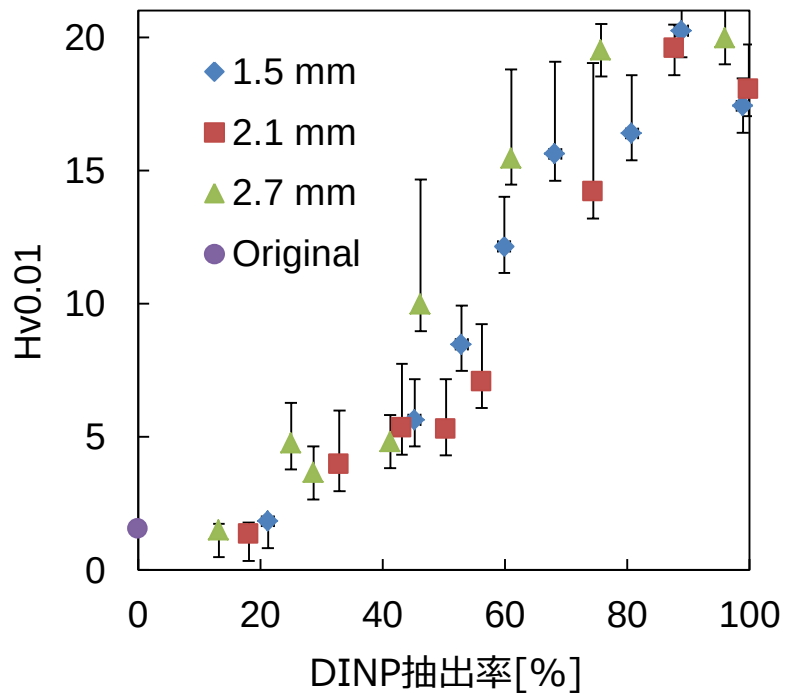


ハンセン溶解度パラメーター

Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP)により算出

Materials	B.P. (°C)	Hansen SP(MPa ^{1/2})			
		δ_d	δ_p	δ_h	$\delta_t = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$
PVC樹脂	-	18.2	14.9	12.3	26.5
DINP	405.7	16.6	6.6	2.9	18.1
Hexane	68.7	14.9	0.0	0.0	14.9
Diethyl ether	34.6	14.5	2.9	5.1	15.6
Methanol	64.5	15.1	12.3	22.3	29.6

ビッカース硬さ試験



ボールミルによる塩ビ被覆材の剥離試験

ボールミルによる剥離試験手順

ボールミル装置

ふるい選別機

可塑剤抽出率の異なる細線
(0~100%抽出)

- 細線径: 1.5, 2.1, 2.7 mm
- 細線仕込み量: 12.8 g

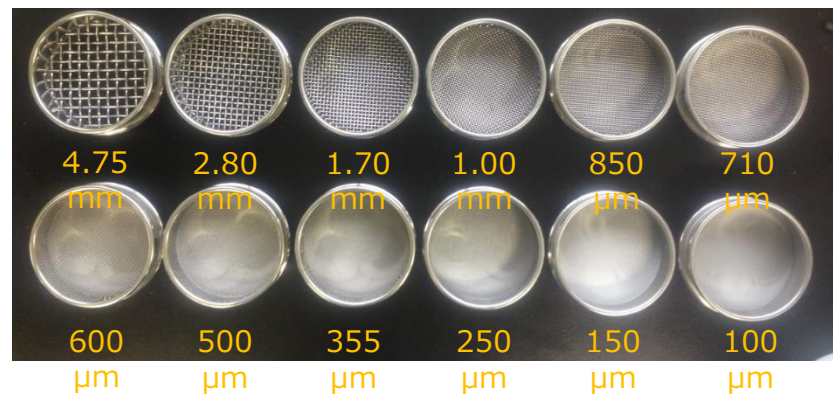
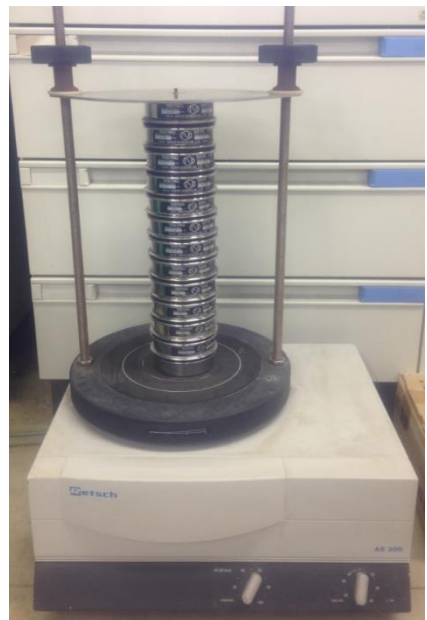
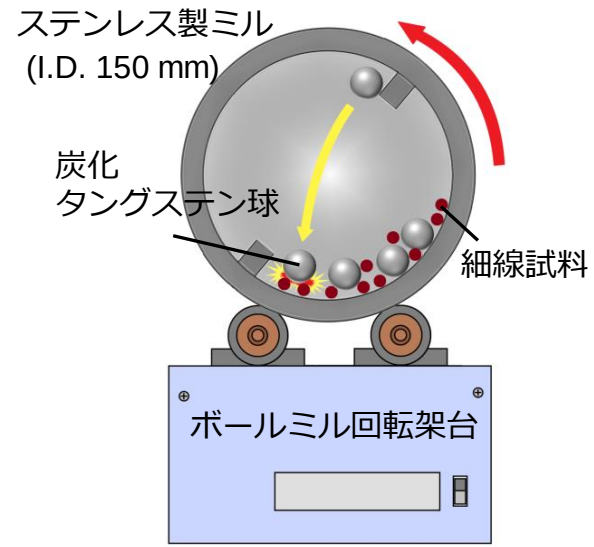
ボールミル

- 回転速度:
38、45、53 rpm
- 炭化タングステン (WC) 球
10、15、20 mmΦ×20個

ふるい選別

塩ビ被覆材

銅線



塩ビ被覆材の剥離率に及ぼす可塑剤抽出率の影響

剥離率および銅選択率の定義

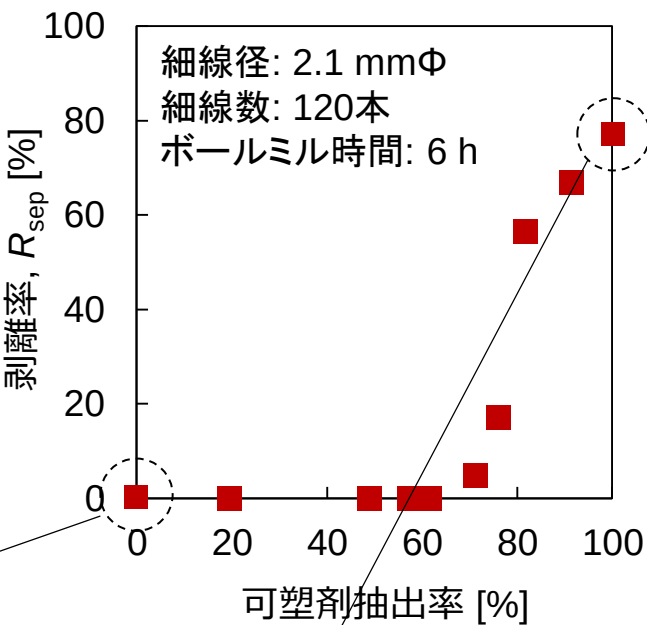
$$R_{\text{sep}}[\%] = \left(1 - \frac{n_{\text{unsep}}}{n_{\text{I}}}\right) \times 100\%$$

R_{sep} : 被覆材剥離率
 n_{unsep} : 未剥離細線本数
 n_{I} : 仕込み細線数

$$S_{\text{Cu}}[\text{wt}\%] = \left(1 - \frac{m_{\text{PVC}}}{m_{\text{Cu}}}\right) \times 100\%$$

S_{Cu} : 銅選択率
 m_{PVC} : 粒径600 μm 以下の塩ビ被覆片
 m_{Cu} : 粒径600 μm 以下の銅線

被覆材剥離率 vs 可塑剤抽出率

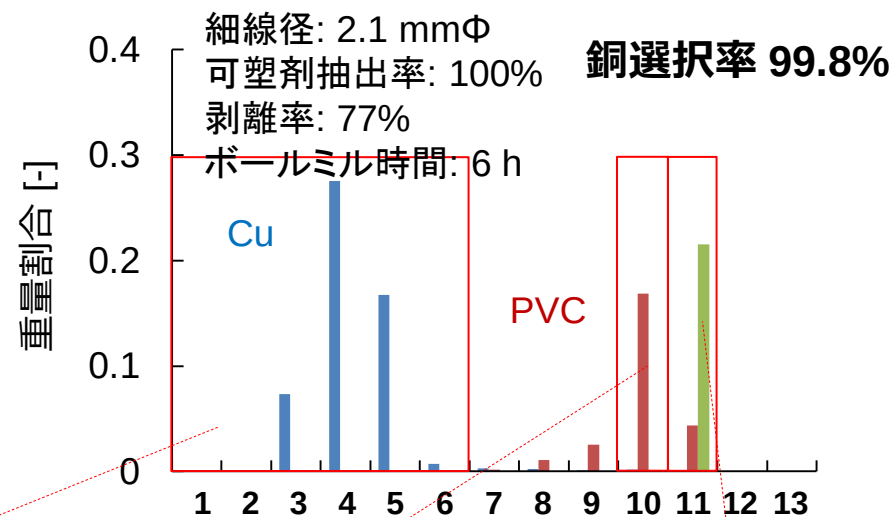
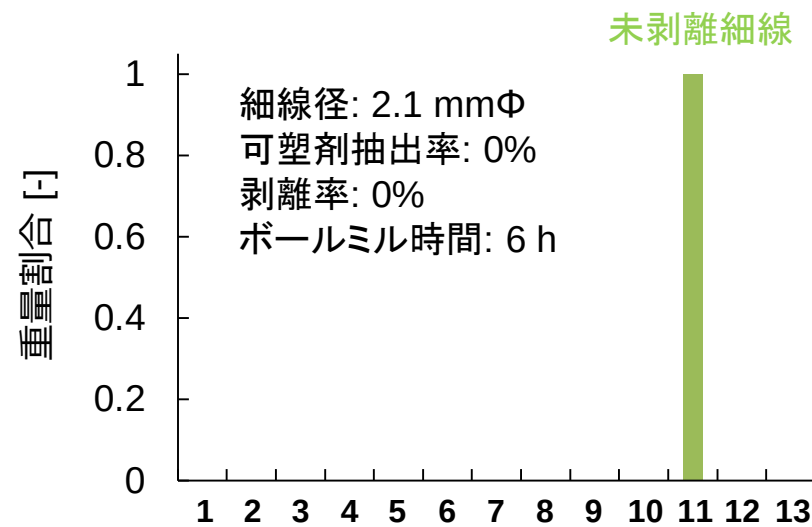


ボールミル試験後写真

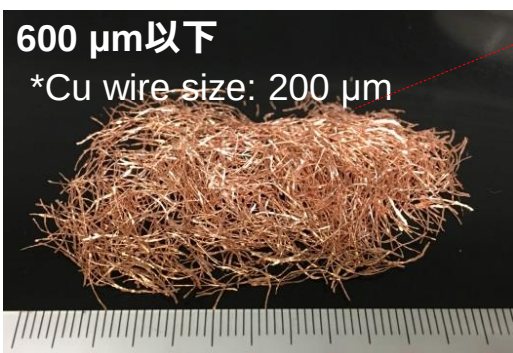


銅および塩ビ被覆材のふるい選別結果

未剥離細線、剥離被覆材、および回収銅の粒径分布



1. under 100 μm, 2. 100-150 μm, 3. 150-250 μm, 4. 250-355 μm, 5. 355-500 μm, 6. 500-600 μm, 7. 600-710 μm, 8. 710-850 μm, 9. 850-1.0 mm, 10. 1.0-1.7 mm, 11. 1.7-2.8 mm, 12. 2.800-4.75 mm, 13. over 4.75 mm

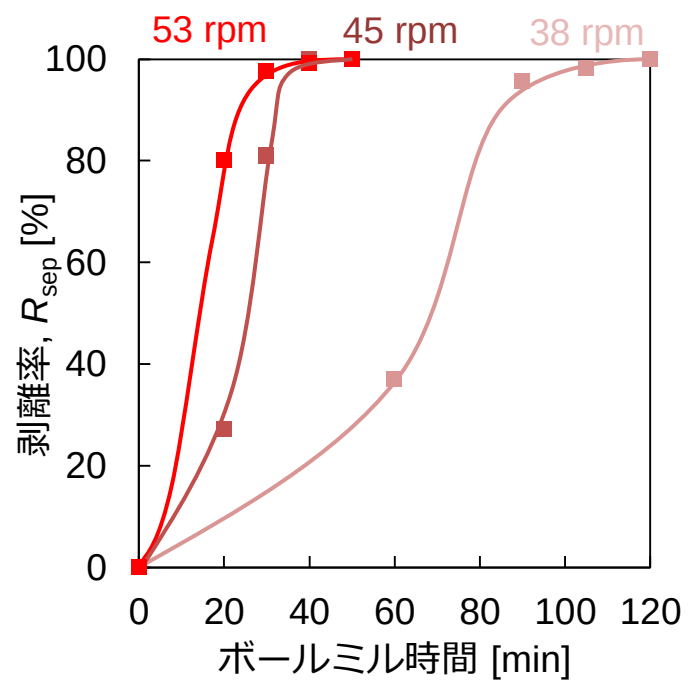


10 mmΦWC球結果まとめ

- 1.5 mmΦケーブル 1 cm : 剥離率100%、銅純度99.6% (破碎時間**3 h**)
- 2.1 mmΦケーブル 1 cm : 剥離率100%、銅純度99.8% (破碎時間**10 h**)
- 2.7 mmΦケーブル 1 cm : 剥離率**82%**、銅純度**98.3%** (破碎時間**18 h**)

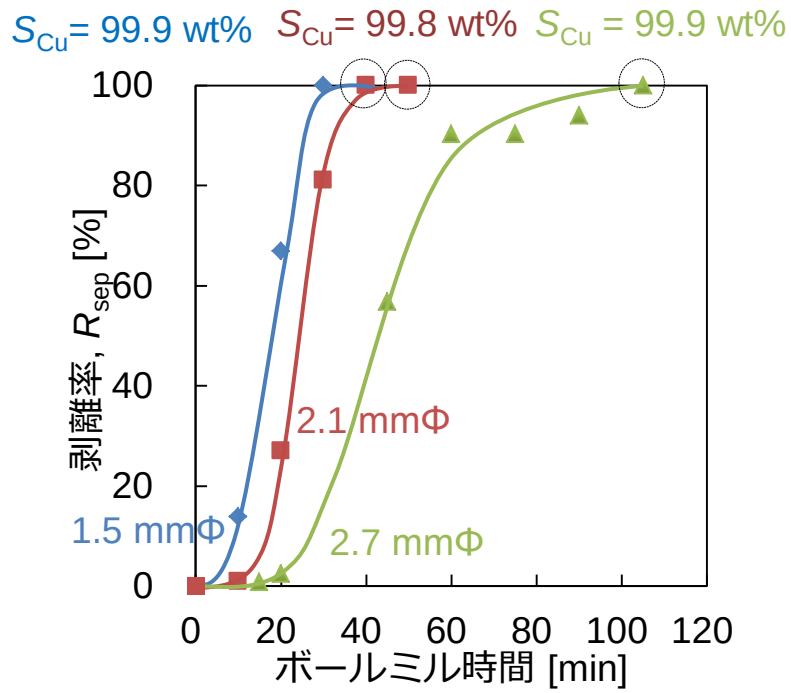
ボールミル衝撃力の向上による剥離効率の向上

回転速度影響 (15 mmΦWC球)



細線径	2.1mmΦ
細線仕込量	1 cm*120 ≈ 12.8 g
可塑剤抽出率	~100% (Diethyl ether 4.5 h)
ボール条件	15 mmΦ (20 balls, 26 g/ball)
ミル回転速度	38, 45, 53 rpm

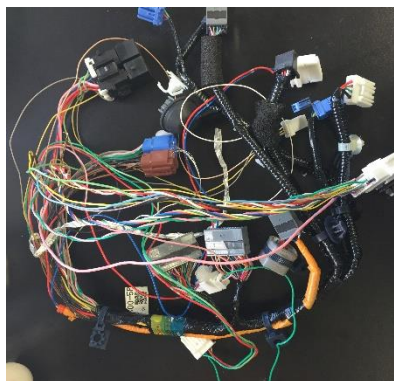
細線径影響 (15 mmΦWC球)



細線径	1.5, 2.1, 2.7 mmΦ
細線仕込量	1 cm*120 ≈ 12.8 g
可塑剤抽出率	~100% (Diethyl ether 4.5 h)
ボール条件	15 mmΦ (20 balls, 26 g/ball)
ミル回転速度	45 rpm

使用済みワイヤーハーネス処理への応用

自動車の使用済みワイヤーハーネス



- ・端子やテープを除去
- ・1 cmに裁断
- ・色ごとに選別



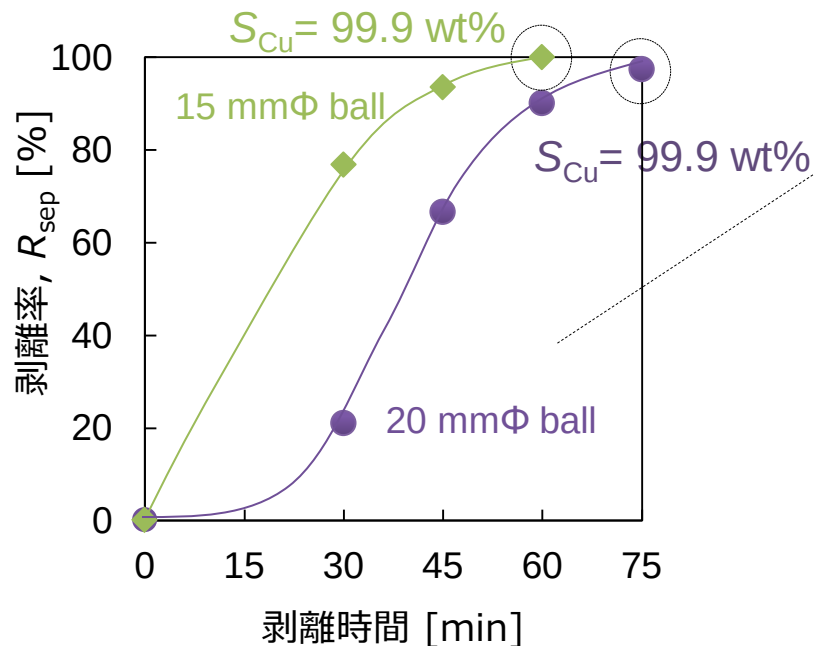
Elemental analysis	wt%				
	C	H	O (balance)	Cl	Ash
Brown	44.4	5.9	0.9	33.3	4.0
Blue	47.2	6.2	11.4	46.0	5.2
Pink	38.4	7.9	0.3	0.9	44.0
Green	38.7	8.0	0.3	1.1	41.0
Yellow	44.3	6.0	0.3	0.7	43.2
Commercial Cable	35.4	4.3	20.8	24.9	37.0
Pure PVC	38.3	4.8	9.1	54.2	0.6

PVC

PVC以外

使用済みワイヤーハーネスの剥離試験

使用済みWHの剥離試験



ケーブルサイズ	1 cm*120 12.8 g
可塑剤抽出時間	300 min (Diethyl ether)
ミル回転速度	45 rpm

塩ビ以外の被覆樹脂剥離可能

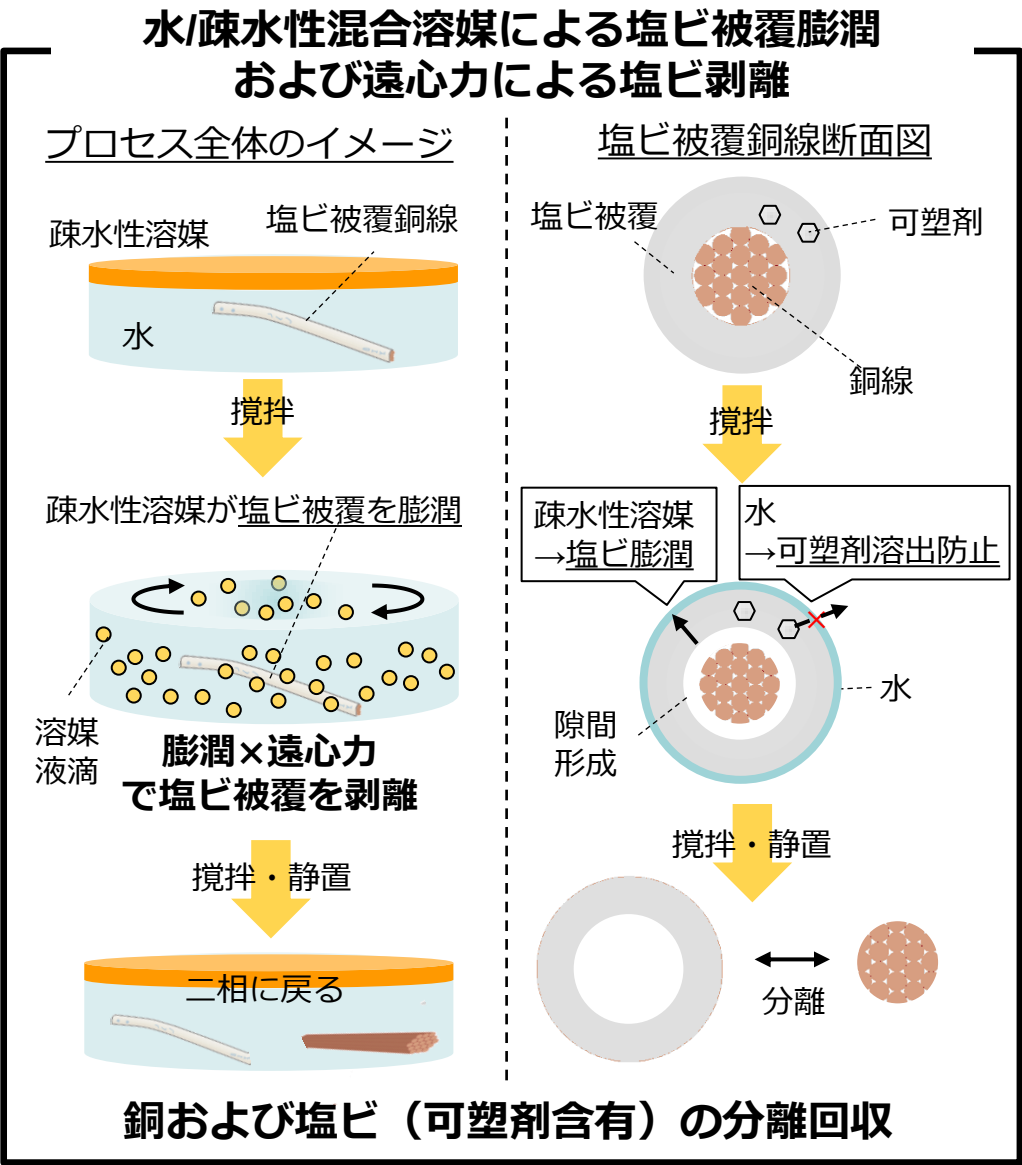


ボールミル剥離法結果まとめ (15 mmΦWC球使用) :

- ・ 1.5 mmΦケーブル 1cm : 剥離率**100%**、銅選択率**99.9 wt%** (破砕時間 : **0.5 h**)
- ・ 2.1 mmΦケーブル 1cm : 剥離率**100%**、銅選択率**99.8 wt%** (破砕時間 : **0.8 h**)
- ・ 2.7 mmΦケーブル 1cm : 剥離率**100%**、銅選択率**99.9 wt%** (破砕時間 : **1.6 h**)
- ・ 使用済みワイヤーハーネス 1cm : 剥離率**100%**、銅選択率**99.9 wt%** (破砕時間 : **1.0 h**)

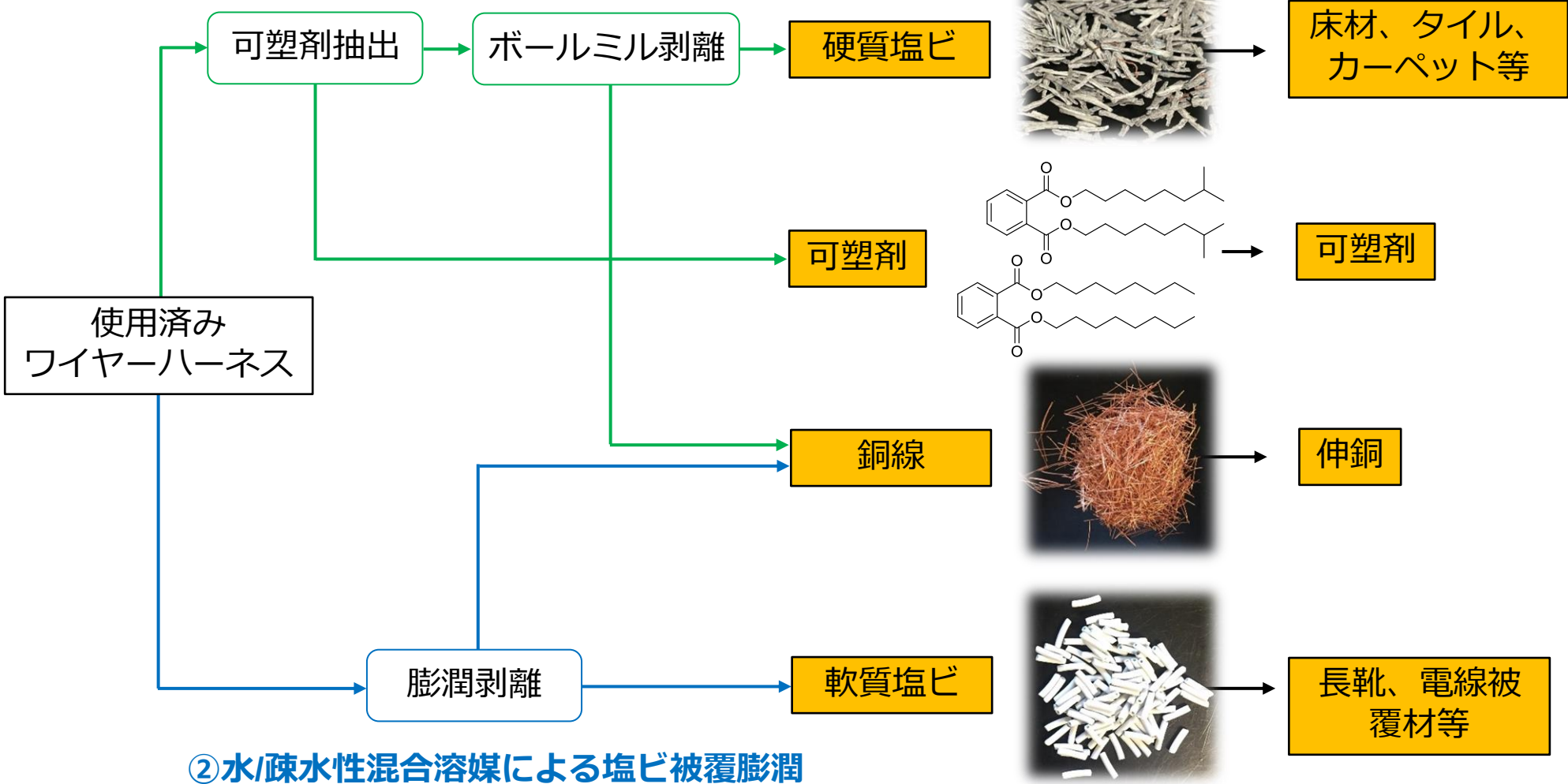
研究成果②

水/疎水性混合溶媒による塩ビ被覆膨潤
および遠心力による塩ビ剥離



本研究により得られた成果の主な活用

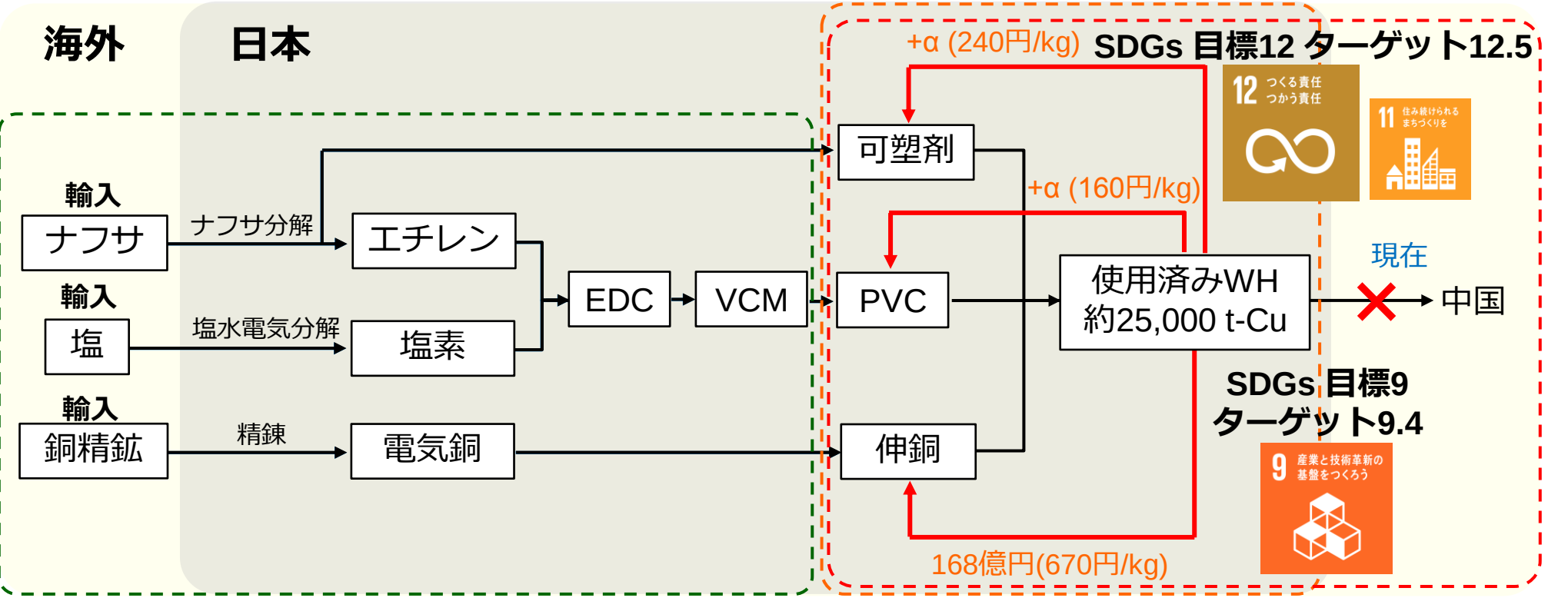
① 可塑剤抽出法による塩ビ被覆脆化
およびボールミルによる塩ビ剥離



② 水/疎水性混合溶媒による塩ビ被覆膨潤
および遠心力による塩ビ剥離

既存の物質フロー： —→
本技術により新たに生まれる物質フロー： —→

国内資源循環体制の構築
銅・塩ビ・可塑剤の質の高いリサイクル
(重点課題⑨⑩)



天然資源およびエネルギー消費削減
(循環型社会・低炭素化に貢献)

非鉄金属、塩ビ、リサイクル、自動車、家電等
動脈・静脈の両産業が参画。経済的メリット有
(環境産業への活用)

(参考) 一号銅線価格、ハーネス価格：2019.1.9仲間相場、樹脂、可塑剤販売価格：16514の化学商品(化学工業日報社)

ご清聴ありがとうございました