

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

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
(3RF1701)

平成29年度～平成30年度

Separation Process Development for Poly(vinyl chloride) and Copper Recovery from Wire Harness

〈研究代表機関〉

東北大学

平成31年5月

目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに（研究背景等）	1
2. 研究開発目的	1
3. 研究開発の方法	1
4. 結果及び考察	2
5. 本研究により得られた主な成果	6
6. 研究成果の主な発表状況	7
7. 研究者略歴	7
II. 成果の詳細	
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（東北大学）	8
要旨	8
1. はじめに	8
2. 研究開発目的	9
3. 研究開発方法	10
4. 結果及び考察	12
5. 本研究により得られた成果	16
6. 国際共同研究等の状況	17
7. 研究成果の発表状況	17
8. 引用文献	19
III. 英文Abstract	20

I. 成果の概要

課題名 3RF1701 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

課題代表者名 熊谷 将吾 (東北大学、助教)

研究実施期間 平成29～30年度

累計予算額 6,586千円

(うち平成29年度：3,367千円、平成30年度：3,219千円)

累計予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード

ワイヤーハーネス、細線、リサイクル、銅、塩化ビニル、剥離、ボールミル、溶媒膨潤

研究体制

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 (東北大学)

1. はじめに(研究背景等)

電線の多くは銅線が塩化ビニル樹脂に被覆された「塩ビ被覆銅線」である。中でも、廃家電や廃自動車から排出されるワイヤーハーネス(WH)の塩ビ被覆銅線は、直径数百 μm ～数mmの「細線」で構成されている。WHの国内廃棄量は銅換算で約25,000トン/年である(株矢野経済研究所、平成26年度使用済み自動車由来の金属資源循環実態調査事業報告書)。既存の剥線処理機は細線に適合せず、手作業による剥線処理は日本国内においてコストに見合わない。塩ビ・銅線共々破砕するナゲット処理においては、細線をさらに数mmオーダーまで破砕するため、発生する塩ビ破砕物には銅線が混入し、塩ビ材料としてリサイクルすることが難しい。これまでは、9割以上が安価で中国に輸出されていた。しかし、中国が決定した2018年末からの使用済みWHの全面輸入禁止により、行き場を失ったWHが日本国内に蓄積し始めている。使用済みWHの国内リサイクルを実現する技術開発は我が国喫緊の課題である。

2. 研究開発目的

本研究は、細線からの高純度銅回収に加え、塩ビの材料価値向上と塩ビリサイクルの多様なニーズに応えるため二つの新しい剥離技術を開発し、その学理も明らかにする。一つ目は、塩ビから可塑剤を抽出することで塩ビ被覆を脆化させ、ボールミルにより物理衝撃を加え塩ビ被覆を剥離する手法である。本手法は、塩ビ、可塑剤、銅線をそれぞれ分離回収可能とする。二つ目は、水/疎水性混合溶媒により塩ビ被覆を膨潤させ、攪拌の遠心力により銅線と塩ビ被覆を剥離する手法である。可塑剤は塩ビに留めたまま剥離可能であるため、可塑剤を含む塩ビおよび銅線の分離回収を可能とする。両手法ともに、細線の前処理は数cmスケールへの粗裁断のみとし、銅回収率100%および伸銅品相当の銅純度を到達目標とする。さらに、塩ビ被覆材は、剥離率100%かつ銅線の混入が無い状態で回収し、再生塩ビ材料としての品質を確保することを目標とする。

3. 研究開発の方法

I：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技術の開発

①細線試料からの可塑剤抽出試験

直径1.5 mm ϕ 、2.1 mm ϕ 、および2.7 mm ϕ の細線径を持ち、かつ可塑剤としてフタル酸ジイソノニル(DINP)を含む市販ケーブル3種を購入した。これらの試料に対し、可塑剤抽出に実績のあるジエチル

エーテル、ヘキサン、およびメタノールを抽出溶媒としてDINPの抽出試験を実施した。抽出率、抽出速度、抽出前後の試料のモルフォロジー変化、および各種溶媒、ポリ塩化ビニル樹脂、およびDINPのHansen溶解度パラメーター（HSP）について検討・整理した。

②ボールミルによる塩ビ被覆剥離試験

I-①で調製した可塑剤抽出済試料および炭化タングステン球（WC球、10 mm ϕ 、15 mm ϕ 、20 mm ϕ ）を、ステンレス製小型ボールミル（内径150 mm、邪魔板2枚付）に仕込み、所定の回転速度および時間において剥離処理した。剥離後の塩ビ被覆材および銅線は、メッシュ径0.1～4.75 mmのふるいを用いて、ふるい選別した。塩ビ被覆材の剥離率、剥離速度、および回収した銅線の銅選択率（ふるい選別後の回収銅中に含まれる銅重量割合）に及ぼす剥離条件および試料性状の影響を検討・整理した。

③使用済みワイヤーハーネスへの適用

自動車由来の使用済みワイヤーハーネス（WH）から採取した細線試料に対し、上記のI-①可塑剤抽出およびI-②ボールミルによる塩ビ被覆剥離試験を実施し、被覆材および銅線を回収し、本手法の有効性を検討した。

II：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技術の開発

①塩ビ被覆材の膨潤試験

先述Iで用いた2.1 mm ϕ の細線の、各種有機溶媒に対する膨潤率を算出した。各種有機溶媒のHSPは、Hansen Solubility Parameter in Practice（HSPiP）をもとに算出し、膨潤率とHSPの相関性について整理した。

②水/疎水性混合溶媒を用いた膨潤+撹拌による塩ビ被覆剥離試験

II-①において、各溶媒による被覆材膨潤率を明らかにした上で膨潤に適した疎水性溶媒を複数選定し、水/疎水性混合溶媒を用いた塩ビ被覆の剥離試験を実施した。種々の水/疎水性溶媒の組み合わせおよび体積比を設定し、細線試料、混合溶媒、および磁気撹拌子を丸底フラスコに入れ、所定の撹拌速度および時間において剥離処理した。剥離処理後の銅線および塩ビを回収した。塩ビ被覆材の剥離率、剥離速度、および回収した銅線の銅選択率（ふるい選別後の回収銅中に含まれる銅重量割合）に及ぼす剥離条件および試料膨潤の影響を検討・整理した。

③使用済みワイヤーハーネスへの適用

自動車由来の使用済みWHから採取した細線試料に対し、上記のII-②水/疎水性混合溶媒を用いた膨潤+撹拌による塩ビ被覆剥離試験を実施し、被覆材および銅線を回収し、本手法の有効性を検討した。

4. 結果及び考察

I：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技術の開発

①細線試料からの可塑剤抽出試験

ジエチルエーテル、メタノール、およびヘキサンを用いて2.1 mm ϕ の細線からDINPの抽出を実施した。ジエチルエーテルを用いた際、抽出時間300 minで抽出率は100%に達したが、メタノールおよびヘキサンを用いた場合、抽出率はそれぞれ67%および85%に留まった。DINPのHSP（分散力項： $\delta_d = 16.6$ 、極性項： $\delta_p = 6.6$ 、および水素結合項： $\delta_h = 2.9$ ）と比較して、ジエチルエーテルのHSPは $\delta_d = 14.5$ 、 $\delta_p = 2.9$ 、および $\delta_h = 4.6$ と比較的DINPに近く、

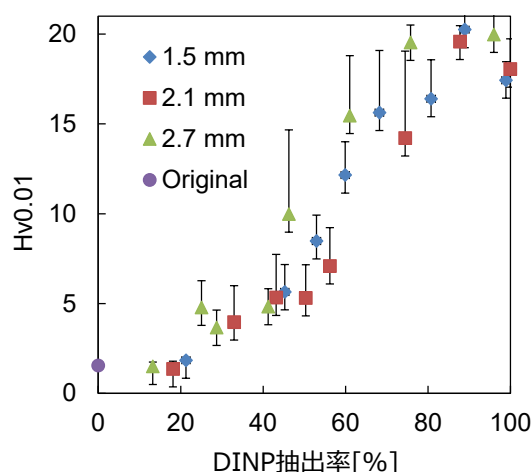


図1 可塑剤抽出率と試料硬さの関係

DINPの抽出がより効率的であった。

ジエチルエーテルを用いてDINPを抽出し、抽出率の異なる複数の試料を作製した。これらの試料に対し、ビッカース硬さ試験を実施したところ、抽出率の増加に伴い試料の硬さも増加することが明らかとなった（図1）。よって、可塑剤抽出により、被覆材の弾力性が失われ物理衝撃による脆性破壊が起こりやすい試料に変化していることが明らかとなった。

②ボールミルによる塩ビ被覆剥離試験

I-①で調製した可塑剤抽出率の異なる細線試料をボールミルにより剥離した結果を図2に示す。DINPの抽出率が60%を超えたあたりから剥離率が向上し、100%可塑剤を抽出した試料においては、剥離率が77%となった。剥離率77%において得られた剥離試料をふるい選別した結果を図3に示す。銅線は主に600 μm 以下に、塩ビ被覆材については主に710 μm 以上のサイズにふるい選別されることが確認され、600 μm 以下に回収分における銅の選択率は99.8%となった。

上述の通り、高い銅選択率が実現された一方、剥離に要する時間が6 hと長いため（2017年度のAD会合において猪股教授より剥離効率改善が望ましいとのアドバイスを受け）、ミル回転速度の増加およびWC球サイズの増加により衝撃力を向上させた（図4）。その結果、1.5 mm ϕ の細線は1 h以内に剥離率100%に到達し、2.7 mm ϕ の細線に関しても2 h以内に剥離が完了した。この時の銅選択率はいずれも99%以上となり、伸銅として十分な純度の銅回収を実現した。

③使用済みワイヤーハーネスへの適用

自動車由来の使用済みワイヤーハーネス（WH）から採取した細線試料を1 cmに予備裁断し、ジエチルエーテルを用いて可塑剤抽出を5 h実施した。可塑剤抽出処理後の試料を図4と同条件で剥離処理した。その結果、15 mm ϕ のWC球を用いたところ1 hで剥離率が100%に到達した（図5）。使用済みWHの中には、被覆樹脂が塩ビ以外のオレフィン系樹脂のものも含まれていたが、ボールミルにより樹脂種を問わず剥離可能であった。よって、使用済みWHに対しても本手法が有用であることが明らかとなった。

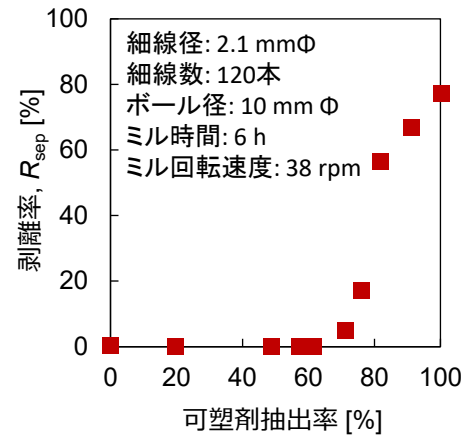
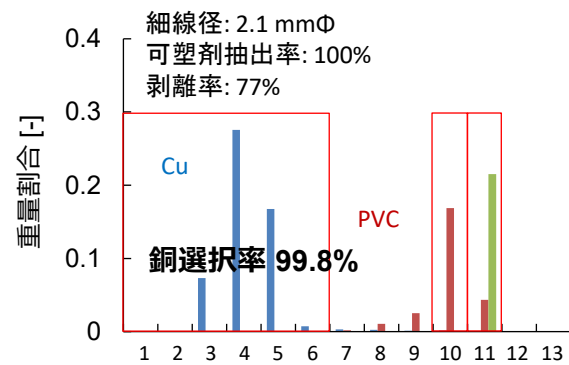


図2 可塑剤抽出率と剥離率の関係



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

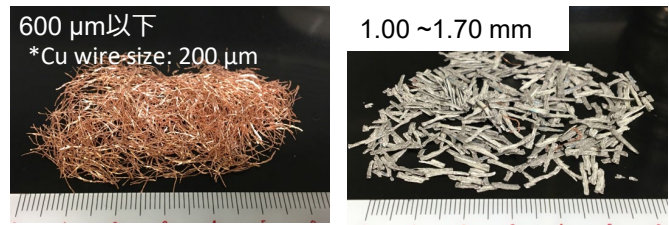


図3 剥離した塩ビ被覆材および銅のふるい選別結果

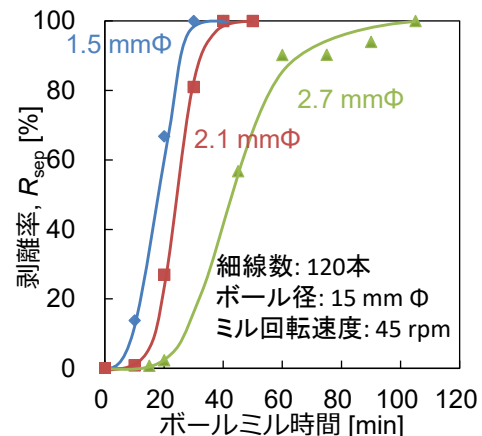


図4 衝撃力向上による剥離効率の改善

Ⅱ：水/疎水性混合溶媒による 塩ビ被覆膨潤および遠心力に よる塩ビ剥離技術の開発

①塩ビ被覆材の膨潤試験

2.1 mm φ の細線を表1に示す各種溶媒に浸漬し、被覆材の膨潤率を算出した。Cyclohexanoneやcyclopentanoneには被覆材が溶解したが、dichloromethane (DCM)は高い膨潤率を示した。被覆樹脂には炭カルや可塑剤等の添加剤が含まれているため、今回HSP比較用に選択したPVC樹脂は被覆材とは完全にイコールでは無いが、溶媒とPVCのHSPが近いほど膨潤率が高くなる傾向を把握することができた。よって、溶媒選定の際に予めHSPを推算することで、今後、膨潤に適する溶媒をある程度事前に選定可能であることも確認した。なお、水に対しては被覆材が全く膨潤せず、遠心力を伝達する媒体として適切であることも確認した。

②水/疎水性混合溶媒を用いた 膨潤+撹拌による塩ビ被覆剥離 試験

最も高い膨潤率を示したDCMと水の混合溶媒を用いた剥離試験を実施した。100 mLの混合溶媒中のDCM量を変化させていき、DCM:水=10:90の時に最も高い剥離率97.5%が確認された(図6)。この時、DINPの溶出率はわずか4.0%であり、当初の目的通りDINPを被覆材に留めたまま塩ビ被覆材と銅線を剥離することに成功した。

DCM/水混合溶媒により可塑剤を留めたまま被覆材を剥離できた一方、DCMによる環境負荷は避ける必要があった。DCMの

代替溶媒としてエステルに着目し、各種エステルによる被覆材の膨潤率測定およびエステル/水混合溶媒を用いた剥離試験を実施した。その結果、酢酸ブチル (BA) :水=10:90の混合溶媒を用いた場合に、高い剥離率を低い可塑剤溶出率が両立できることが明らかとなった。BA:水=10:90の混合溶媒100 mLに対

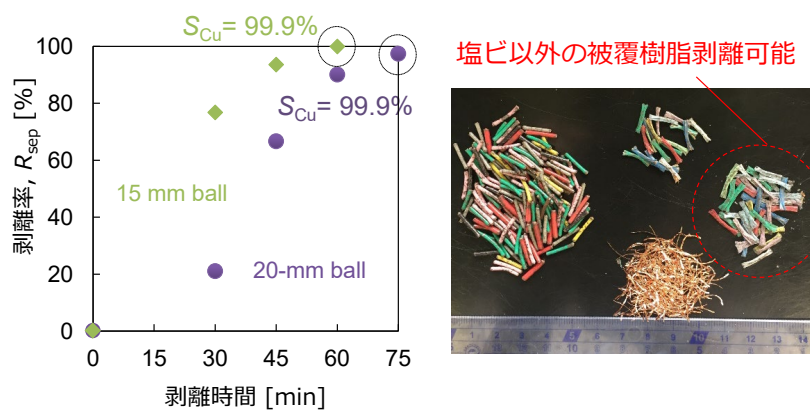


図5 使用済みWHの剥離試験結果

表1 種々有機溶媒のHSP値および被覆材の膨潤率

溶媒	HSP ^a [MPa ^{1/2}]				被覆材 膨潤率 ^b
	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t	
Cyclohexanone	17.8	8.4	5.1	20.3	溶解
Cyclopentanone	17.9	11.9	5.2	22.1	溶解
Dichloromethane	17.0	7.3	7.1	19.8	6.2
Nitrobenzene	20.0	10.6	3.1	22.8	3.5
Acetone	15.5	10.4	7.0	19.9	2.9
Ethyl Acetate	15.8	5.3	7.2	18.1	2.5
1,4-Dioxane	17.5	1.8	9.0	19.8	2.5
Toluene	18.0	1.4	2.0	18.2	1.5
p-Xylene	17.8	1.0	3.1	18.1	1.5
Dimethyl Sulfoxide (DMSO)	18.4	16.4	10.2	26.7	1.3
Diethyl Ether	14.5	2.9	4.6	15.5	1.2
Hexane	14.9	0.0	0.0	14.9	1.1
Methanol	14.7	12.3	22.3	29.4	1.0
Ethylene Glycol	17.0	11.0	26.0	33.0	1.0
Water	15.5	16.0	42.3	47.8	1.0
PVC	18.2	14.9	12.3	26.5	-

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

^b 各溶媒に室温で1 h浸漬前後の体積変化の割合 (V/V_0)

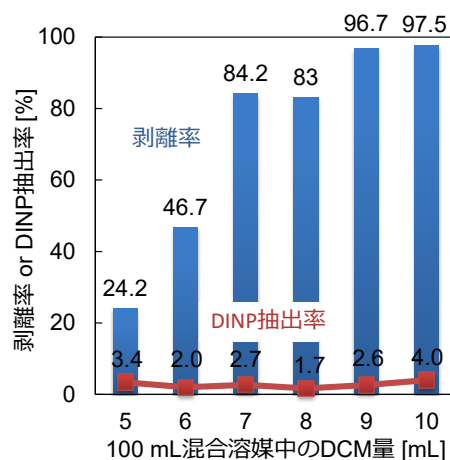


図6 剥離率およびDINP抽出率に及ぼすDCM添加量の影響

し、2.1 mmφの細線および磁気攪拌子を加え、1,500 rpmの磁気攪拌子回転速度を設定したところ剥離率は100%に到達し、DINPの溶出率も10%以下に抑えることができた。

③使用済みワイヤーハーネスへの適用

BA:水=10:90の混合溶媒100 mLを用いて、様々な細線径・長さ、および使用済みWHに対し剥離試験を実施した。その結果を図7に示す。細線を1 cmの長さに予め裁断することで、細線径問わず100%剥離可能であることが明らかとなった。一方、細線長が長くなるに従い剥離率は低下することが確認された。いずれの条件においても、可塑剤の溶出率は20%未満に抑えられており、可塑剤を被覆樹脂に残したまま剥離可能であった。使用済みWHに対しても予め1 cmまで裁断処理しておくことで、100%の剥離が可能であることが確認され、本手法の有効性が確認された。

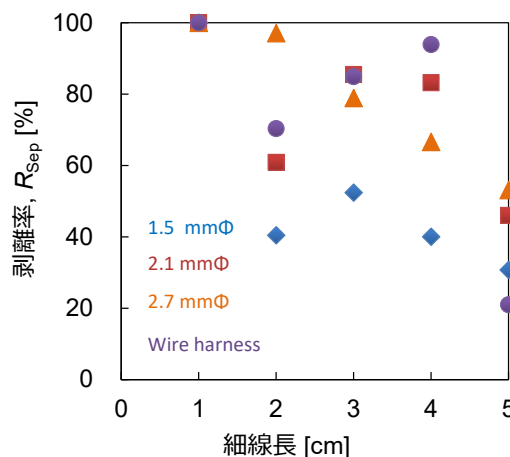


図7 剥離率に及ぼす細線サイズの影響

当初計画目標に対する本研究成果の到達度

当初計画では、銅回収率100%、伸銅品相当の銅品位を到達目標に設定し、ナゲット処理との差別化を図るために、そのための細線前処理は数cmスケールへの粗裁断のみとすることが目標であった。本研究で開発した手法IおよびIIともに、細線の前処理は1 cm程度の粗裁断のみで、両手法ともに塩ビ被覆材と銅線の完全剥離が達成されたため、銅回収率も当初目標の100%となった。手法IIにおいて、塩ビ被覆材と銅線は破碎されることなく剥離されたため、銅線そのままの純度、つまり伸銅品としての回収を達成した。手法Iにおいては、銅が集中する600 μm以下のふるい選別留分の銅選択率はいずれも99.5%を超え、当初目的に限りなく近い結果を得た。非鉄精錬メーカーへのヒアリングにより、今回の手法IおよびIIで得た銅は、伸銅品として十分に利用できる品質である旨の回答を得た。

また、本研究は、塩ビ剥離率および回収銅・塩ビ品位に及ぼす塩ビ被覆の化学的・物理的性状の影響を学術的に解明かつ整理し、両手法の化学原理の構築を行うことを当初計画目標としていた。塩ビ被覆材からの可塑剤抽出や膨潤現象に対する被覆樹脂および溶媒のHSP関連付け、ボールミル剥離と被覆材硬さの関連付け、シミュレーションによるボールミル衝撃力の推算（シミュレーション結果は「II. 成果の詳細」にて報告）を実施し、当初計画目標である化学原理の構築に資する成果を得た。

今後の研究開発および実用化に向けた課題

上述の通り、両手法共に当初計画目標を達成する成果を得た一方、両手法の開発を通じてそれぞれの手法の長所・短所および今後の研究開発への課題も明らかとなった。

手法Iはボールミルによる物理衝撃が最終的な剥離の駆動力となるため、相応の衝撃を加えることで、塩ビ樹脂以外の被覆銅線にも対応する手法であることが見出された。一方、強度の弱い細線末端から徐々に被覆樹脂に亀裂が入るため、細線の長さに応じて処理時間が長くなる点が課題である。衝撃力向上や処理時間延長は回収銅の純度を下げるため、材料品質を保つためにはできるだけ弱い衝撃力かつ短時間処理が望ましい。

手法IIは被覆樹脂の膨潤が必須条件となる。良相性の溶媒を選択することで、手法Iよりも長い細線を剥離可能であることが明らかとなったが、理論的には樹脂種ごとに最適溶媒が異なる点が課題である。本研究の攪拌条件においては、塩化ビニル樹脂の膨潤に最適な溶媒を選択し、かつ1 cm程度まで裁断処理すれば、他の被覆樹脂から構成される細線も剥離できることが明らかとなった。

以上より、「長い細線」かつ「一定量混入してくる塩ビ樹脂以外の被覆樹脂細線」の処理を同時に可能とする研究開発が必要である。処理時間短縮によるエネルギー負荷の低減も必要である。本研究を通じて、手法II（膨潤）が比較的長い細線剥離、手法I（ボールミル）が塩ビ樹脂以外の被覆樹脂剥離に適

することが明らかとなった。そこで、両手法の長所をシナジー的に高める湿式ボールミル剥離法の開発を2019年度の新規課題【3RF1901】の中で進めていく。本推進費の中では、剥離処理の高効率化を学理解明と共に進め、実用化を志向した処理装置のスケールアップ、WH/溶媒/ボール仕込量の最適化、最適な前処理および剥離条件の確立により社会実装の指針を打ち出す。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

本研究は、基本的な手法である「抽出」と「膨潤」を、難処理性の細線リサイクルに初めて応用し、高品位の銅および塩ビ被覆材の同時回収を実現した。また、その成果を科学的（学術的）意義のあるものとするため、その学理を化学的な視点から追及した。

抽出は、高分子材料中の添加剤分析における基本的な手法である。本研究は、可塑剤を抽出することで塩ビが脆化する物性変化に着目した初の研究であった。可塑剤抽出挙動に及ぼす被覆樹脂、可塑剤、および抽出溶媒の関係を溶解度パラメーターと関連付けて評価し、さらに可塑剤抽出による被覆材のモルフロジー・物性変化と被覆材の剥離挙動を関連付けて検討したことで、学術的重要性や新規性が認められた（Xu et al., *RSC Advances*, 8, 6893 (2018)）。廃棄物処理・リサイクル技術としての新規性やインパクトも評価され、*Waste Management*誌にも本成果が掲載された（Xu et al, *Waste Management*, 82, 220 (2019)）。

膨潤も、ポリマーにおける一般的な現象である。しかし、膨潤を利用して塩ビ被覆と銅線の間に空隙を形成し遠心力で塩ビと銅を剥離する発想は、本研究の独創的な点であった。特に、水/疎水性混合溶媒により膨潤と可塑剤溶出をコントロールし、塩ビ中に可塑剤を留めたまま膨潤・剥離を実現した点は、世界初の成果として高く評価された（Xu et al, *Waste Management*, 82, 220 (2019)）。種々有機溶媒による被覆材の膨潤率をそれらの溶解度パラメーターと関連付けて検討し、被覆材の種々有機溶媒に対する膨潤や溶解挙動も明らかにしたことは、関連する学問・技術分野にとっても意義のある取り組みであった。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究は、処理困難な使用済みWH由来の細線リサイクルが技術的に可能であることを実証した。本手法により、使用済みWHから伸銅相当品を直接回収し、塩ビ被覆材に材料価値を付与することができれば、行き場を失った国内滞留する使用済みWHの国内リサイクルを加速する。結果、国産資源確保および天然資源消費抑制に貢献する。事実、WHを構成する、銅、炭化水素、および塩素のほぼ全量が輸入資源であり、製品化までに要するエネルギー（銅精錬、ナフサ蒸留、塩水電気分解、塩ビ合成）は莫大である。また、ナゲット屑由来の塩ビ被覆材には銅線が混入するため材料利用が難しかったが、本研究は塩ビ被覆材と銅線を高度に分離することを可能とし、塩ビ被覆材の材料リサイクルの可能性を見出した。これは、未利用プラスチックを最大限減らしてリサイクルを加速するプラスチック資源循環戦略の方針とも良く合致する。さらに、SDGs目標「12 つくる責任つかう責任」、特にターゲット「12.5 2030年までに、廃棄物の発生防止、削減、再生利用及び再利用により、廃棄物の発生を大幅に削減する」に貢献する。

また、本研究成果は、主に非鉄金属、金属・プラスチックリサイクル、自動車、および家電産業における環境・資源戦略技術として活用されることが期待される。また、本技術が確立すれば、動脈および静脈の両産業が参画した新しい資源循環が生まれ、環境産業が活発化することが予想される。これは、SDGsターゲット「9.4 2030年までに、資源利用効率の向上とクリーン技術及び環境に配慮した技術・産業プロセスの導入拡大を通じたインフラ改良や産業改善により、持続可能性を向上させる。全ての国々は各国の能力に応じた取組を行う」の推進に貢献する。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) J. Xu, N. Tazawa, S. Kumagai*, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka, *RSC Advances*, 8, 6893-6903 (2018), Simultaneous recovery of high-purity copper and polyvinyl chloride from thin electric cables by plasticizer extraction and ball milling.
- 2) J. Xu, J. Lu, S. Kumagai*, T. Kameda, Y. Saito, K. Takahashi, H. Hayashi, T. Yoshioka, *Waste Management*, 82, 220-230 (2019), Validation of a deplasticizer–ball milling method for separating Cu and PVC from thin electric cables: A simulation and experimental approach.
- 3) J. Xu, S. Kumagai*, T. Kameda, Y. Saito, K. Takahashi, H. Hayashi, T. Yoshioka, *Waste Management*, 89, 27-36 (2019), Separation of Copper and Polyvinyl Chloride from Thin Waste Electric Cables: A Combined PVC-swelling and Centrifugal Approach.
- 4) J. Lu, J. Xu, S. Kumagai*, T. Kameda, Y. Saito, K. Takahashi, H. Hayashi, T. Yoshioka, *Waste Management*, 93, 54-62 (2019), Separation mechanism of polyvinyl chloride and copper components from swollen electric cables by mechanical agitation.

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) J. Xu, N. Tazawa, S. Kumagai, K. Takahashi, T. Kameda, T. Yoshioka, 第27回廃棄物資源循環学会研究発表会 (2016), “Separation of copper and polyvinyl chloride from electric cables by means of plasticizer extraction and ball milling”
- 2) J. Xu, N. Tazawa, S. Kumagai, T. Kameda, T. Yoshioka, International Symposium on Chemical-Environmental-Biomedical Technology (2017), “Novel Ball Mill-Assisted Separation of Electric Cable for Simultaneous Recovery of Copper and Polyvinyl Chloride”
- 3) J. Xu, N. Tazawa, S. Kumagai, T. Kameda, T. Yoshioka, 第28回廃棄物資源循環学会研究発表会 (2017) “A separation method combined plasticizer extraction and ball milling for recycling copper and polyvinyl chloride from thin electric cables” **Excellent Research Award for International Session**
- 4) J. Xu, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka, 2018 Spring Scientific Conference by Korea Society of Waste Management (2018), “Separation of copper and polyvinyl chloride from waste electric cables by swelling PVC coverings with stirring in organic solvents”
- 5) J. Xu, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, K. Takahashi, H. Hayashi, T. Yoshioka, 第21回プラスチックリサイクル科学会研究討論会・第7回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム合同発表会 (2018), “Simultaneous recovery of copper, PVC, and plasticizers from thin electric cables by combination of PVC swelling and centrifugal separation”
- 6) J. Xu, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, K. Takahashi, H. Hayashi, T. Yoshioka, 第29回廃棄物資源循環学会研究発表会 (2018), “Recycling Copper and Plasticizer-Imbedded PVC from Thin Electric Cables by A Separation Method Combined of PVC Swelling and Centrifugal Force”
- 7) 熊谷将吾、平成30年度環境研究総合推進費研究成果発表会 (2019)、「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」

7. 研究者略歴

研究代表者

熊谷 将吾

東北大学大学院環境科学研究科修了、博士（環境科学）、現在、東北大学大学院環境科学研究科 助教

II. 成果の詳細

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
東北大学 熊谷 将吾

平成29～30年度累計予算額：6,586千円

（うち平成29年度：3,367千円、平成30年度：3,219千円） 累計予算額は、間接経費を含む。

【要旨】

電線の多くは銅線が塩化ビニル樹脂に被覆された「塩ビ被覆銅線」である。中でも、廃家電や廃自動車から排出されるワイヤーハーネス（WH）の塩ビ被覆銅線は、直径数百 μm ～数mmの「細線」で構成されている。既存の剥離処理機は細線に適合せず、手作業による剥離処理は日本国内においてコストに見合わない。塩ビ・銅線共々破碎するナゲット処理においては、細線をさらに数mmオーダーまで破碎するため、発生する塩ビ破碎物には銅線が混入し、塩ビ材料としてリサイクルすることは極めて困難である。

本研究開発では、細線からの高純度銅回収に加え、塩ビの材料価値向上と塩ビリサイクルの多様なニーズに応えるため二つの新しい剥離技術を開発した。一つ目に、塩ビから可塑剤を抽出することで塩ビ被覆を脆化させ、ボールミルにより物理衝撃を加え塩ビ被覆を剥離する手法を開発した。本手法は、塩ビ、可塑剤、銅線のそれぞれ分離回収可能とした。最終的に、細線径1.5、2.1、および2.7 mm ϕ の市販細線および実際の使用済みWHを1 cmに裁断し、ジエチルエーテルにより可塑剤を完全抽出後、直径15 mm ϕ の炭化タングステン球を用いたボールミルにより剥離することで、いずれの細線も塩ビ被覆材と銅を完全に剥離することに成功した。ふるい選別後に得た回収銅の銅選別率は99.5%以上に達した。

二つ目に、水/疎水性混合溶媒により塩ビ被覆を膨潤させて銅線と塩ビ被覆材の間に隙間を形成し、攪拌の遠心力により銅線と塩ビ被覆を剥離する手法を開発した。塩ビ被覆材を膨潤する有機溶媒と、可塑剤を溶かさな水ブレンドすることで、可塑剤を塩ビに留めたまま塩ビ被覆材と銅線を剥離することに成功した。ボールミル剥離法と同様、いずれの細線も予め1 cmに裁断する前処理を施し、裁断した試料を酢酸ブチル:水=10:90の混合溶媒と共に攪拌処理することで、塩ビ被覆材と銅の完全剥離に成功し、可塑剤を含む塩ビ被覆材および伸銅相当の銅線回収を可能とした。

以上より、本研究において開発した2つの手法によりこれまでリサイクルが困難であったWH細線から、高度に銅および塩ビ被覆材を分離回収することに成功した。ボールミル剥離法により回収した塩ビは硬質塩ビ材として、膨潤攪拌剥離法により回収した塩ビは軟質塩ビ材としての材料リサイクルが可能であり、両手法で得られる銅は伸銅品として高度にリサイクルが可能と考えている。

【キーワード】

ワイヤーハーネス、細線、リサイクル、銅、塩化ビニル、剥離、ボールミル、溶媒膨潤

1. はじめに

電線の多くは銅線が塩化ビニル樹脂に被覆された「塩ビ被覆銅線」である。中でも、廃家電や廃自動車から排出されるWHの塩ビ被覆銅線は、直径数百 μm ～数mmの「細線」で構成されている。WHの国内廃棄量は銅換算で約25,000トン/年である[1]。世界的に見ても、銅は鉄およびアルミニウムに次ぐ大きな需要があり、2010年における世界生産量は2,500万トンであった[2]。さらに、銅需要は2050年までに現在の275～350%に増大することが見込まれている[3]。一方、2013年における塩ビ樹脂の年間消費量は38.5万トンであり、消費量は2021年までに年間3.2%の伸び率で増加すると予想されている[4]。廃ケーブルの世界的な埋立処分量は年間約7万トンと見積もられており[5]、毎年、まだまだ資源価値を有する銅および塩ビであっても最終処分されているのが現状である。

送電線等の太線であれば、既存の剥離処理機やナゲット処理により、高度に銅および塩ビ被覆材を分

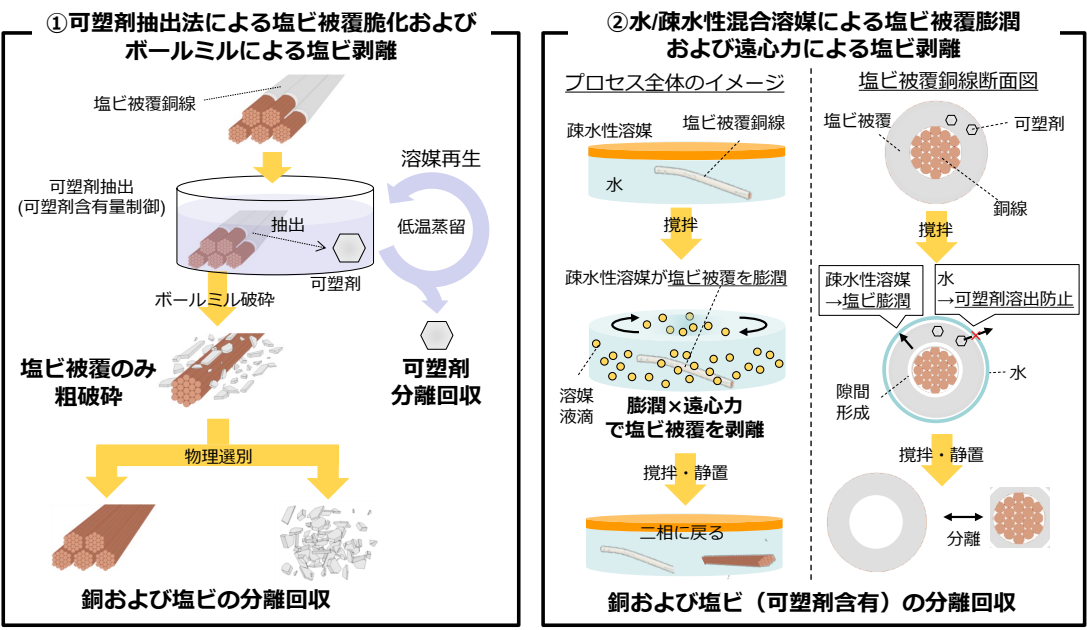
別回収することができる。一方、WHのような細線は、既存の剥離処理機に適合せず、手作業による剥離処理も日本国内においてはコストに見合わない。塩ビ・銅線共々破碎するナゲット処理においては、細線をさらに破碎するため、発生する塩ビ破碎物には銅線が混入し、塩ビ材料としてリサイクルすることが難しい。したがって、国内リサイクルができずに、これまでは9割以上が安価で中国に輸出されていた。しかし、中国が決定した2018年末からの使用済みWHの全面輸入禁止により、行き場を失ったWHが日本国内に蓄積し始めている。

細線を対象とした被覆樹脂と銅線を剥離するための基礎研究として、ラボスケールでは、被覆材の凍結[6]、熱水[7]、および超音波処理[8, 9]による脆化手法が提案されている。しかし、いずれもエネルギー多消費型のプロセスであり、スケールアップが難しい。細線の破碎処理物を高度に分離するための比重選別[10]および静電選別[11-13]に関する研究もある。被覆樹脂の焼却による銅線回収はコスト面では優位であるが、銅の酸化により銅品位が低下し、かつ被覆樹脂のリサイクルが考慮されていない。また、塩ビ被覆材は熱処理により腐食性の塩化水素ガスや不完全燃焼条件ではダイオキシン類生成の危険が否めない。よって、細線から省エネルギーで高品位の銅および被覆材の双方を回収する新しい剥離技術開発は、社会的意義は当然、科学的価値も極めて高い。

以上より、大部分が細線により構成されるWHの国内リサイクル実現に向けて、被覆材および銅の高度な剥離を可能とする技術開発は我が国喫緊の課題であり、日本国内に留まらず世界的にも大きな技術開発需要がある。

2. 研究開発目的

本研究開発では、これまでリサイクル困難とされていた細線から、回収銅の伸銅への直接リサイクルおよび再生塩ビ材に資する塩ビ被覆材回収を実現する剥離技術を確立する。先述の社会的かつ科学的需要に応えるべく、本研究は、細線からの高純度銅回収に加え、塩ビの材料価値向上と塩ビリサイクルの多様なニーズに応えるため二つの新しい剥離技術（図(1)-1）を開発し、その学理も明らかにする。一つ目は、塩ビから可塑剤を抽出することで塩ビ被覆を脆化させ、ボールミルにより物理衝撃を加え塩ビ被覆を剥離する手法である。本手法は、塩ビ、可塑剤、銅線をそれぞれ分離回収可能とする（図(1)-1-①）。二つ目は、水/疎水性混合溶媒により塩ビ被覆を膨潤させ、攪拌の遠心力により銅線と塩ビ被覆を剥離する手法である。可塑剤は塩ビに留めたまま剥離可能であるため、可塑剤を含む塩ビおよび銅線の分離回収を可能とする（図(1)-1-②）。両手法ともに、細線の前処理は数cmスケールへの粗裁断のみとし、銅回収率100%および伸銅品相当の銅純度を到達目標とする。さらに、塩ビ被覆材は、剥離率100%かつ銅線の混入が無い状態で回収し、再生塩ビ材料としての品質を確保することを目標とする。また、本研究は、塩ビ剥離率および回収銅・塩ビ品位に及ぼす塩ビ被覆の化学的・物理的性状の影響を学術的に解明かつ整理し、両手法の化学原理の構築を行うことも到達目標として定める。



図(1)-1 本研究で開発した二つの剥離技術

3. 研究開発方法

I：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技術の開発

①細線試料からの可塑剤抽出試験

直径1.5 mmφ、2.1 mmφ、および2.7 mmφの細線径を持ち、かつ可塑剤としてフタル酸ジイソノニル（DINP）を含む市販ケーブル3種（汎用単芯電線 KV-0.75-W-100、KV-0.3-W-100、KV-1.25-W-100、ミスミ製）を購入した（表(1)-1）。これらの試料に対し、可塑剤抽出に実績のあるジエチルエーテル、ヘキサン、およびメタノールを抽出溶媒としてDINPの抽出試験を実施した。抽出はソックスレー抽出法または浸漬抽出法とした。抽出率（ $R_{\text{ext}} [\%]$ ）は式(1)に示す通り定義し、 $m_E [\text{g}]$ および $m_I [\text{g}]$ はそれぞれ抽出されたDINPの重量および細線試料に元々含まれているDINP重量である。

$$R_{\text{ext}} [\%] = \frac{m_E}{m_I} \times 100\% \quad (1)$$

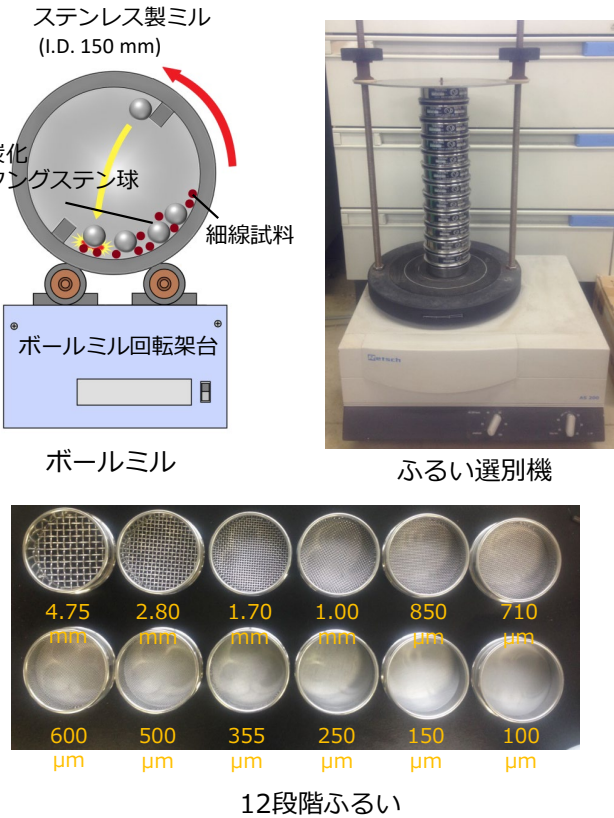
抽出率、抽出速度、抽出前後の試料のモルフォロジー変化、および各種溶媒、ポリ塩化ビニル樹脂、およびDINPのHansen溶解度パラメーター（HSP）について検討・整理した。

②ボールミルによる塩ビ被覆剥離試験

I-①で調製した可塑剤抽出済試料および炭化タングステン球（WC球、10 mmφ、15 mmφ、20 mmφ）を、ステンレス製小型ボールミル（内径150 mm、

表(1)-1 使用した市販細線の組成

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



図(1)-2 ボールミル装置およびふるい選別機

邪魔板2枚付、図(1)-2) に仕込み、所定の回転速度（38、45、および53 rpm）および時間（0～18 h）において剥離処理した。剥離後の塩ビ被覆材および銅線は、図(1)-2)に示すメッシュ径0.1～4.75 mmのふるいを用いてふるい選別した。塩ビ被覆材の剥離率（ $R_{\text{sep}}[\%]$ ）は式(2)で定義し、 $m_{\text{unsep}}[\text{g}]$ および $m_1[\text{g}]$ はそれぞれ未剥離の細線重量および仕込細線重量を示す。

$$R_{\text{sep}}[\%] = \left(1 - \frac{m_{\text{unsep}}}{m_1} \right) \times 100\% \quad (2)$$

ふるい選別後に回収した銅線の銅選択率は式(3)で定義し、 $m_{\text{PVC}}[\text{g}]$ および $m_{\text{Cu}}[\text{g}]$ はそれぞれ粒径600 μm 以下の塩ビ被覆片重量および粒径600 μm 以下の銅線重量を示す。

$$S_{\text{Cu}}[\%] = \left(1 - \frac{m_{\text{PVC}}}{m_{\text{Cu}}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

剥離率および銅選択率に及ぼす剥離条件および試料性状の影響を検討・整理した。

③使用済みワイヤーハーネスへの適用

自動車由来の使用済みWH（図(1)-3）からコネクタやテープ類を除去し、採取した細線を色ごと（種類ごと）に分類した。それぞれの細線の被覆材の元素分析（炭素、水素、および塩素）を実施した。さらに、上記のI-①可塑剤抽出処理およびI-②ボールミルによる塩ビ被覆剥離試験を実施し、被覆材および銅線を回収し、本手法の有効性を検討した。

II：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技術の開発

①塩ビ被覆材の膨潤試験

先述のIで用いた2.1 mm ϕ の細線の、各種有機溶媒に対する膨潤率（ R_{Swell} ）を算出した。膨潤率は式(4)で定義し、 $V_{\text{Swell}}[\text{mL}]$ および $V_0[\text{mL}]$ はそれぞれ膨潤前試料の体積および膨潤後試料の体積を示す。

$$R_{\text{Swell}}[-] = \frac{V_{\text{Swell}}}{V_0} \quad (4)$$

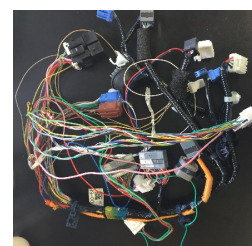
各種有機溶媒のHSPは、Hansen Solubility Parameter in Practice（HSPiP）をもとに算出し、膨潤率とHSPの相関性について整理した。

②水/疎水性混合溶媒を用いた膨潤+撹拌による塩ビ被覆剥離試験

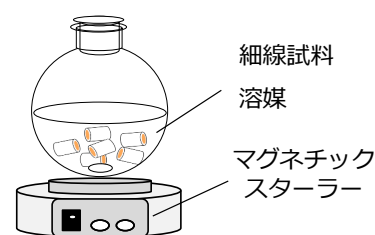
II-①において、各溶媒による被覆材膨潤率を明らかにした上で膨潤に適した疎水性溶媒を複数選定し、疎水性溶媒または水/疎水性混合溶媒を用いた塩ビ被覆の剥離試験を実施した。種々の疎水性溶媒または水/疎水性溶媒100 mL、細線試料、および磁気撹拌子を丸底フラスコに入れ（図(1)-4）、所定の撹拌速度（600～1500 rpm）および時間（0～120 min）において剥離処理した。剥離処理後の銅線および塩ビを分離回収した。塩ビ被覆材の剥離率は式(2)、回収した銅線の銅選択率は式(3)にて算出し、これらに及ぼす剥離条件および試料膨潤の影響を検討・整理した。

③使用済みワイヤーハーネスへの適用

自動車由来の使用済みWHから採取した細線試料に対し、上記のII-②で用いた水/疎水性混合溶媒を用いた膨潤+撹拌による塩ビ被覆剥離試験を実施し、被覆材および銅線を回収し、本手法の有効性を検討した。



図(1)-3 使用済みWH



図(1)-4 撹拌試験装置図

4. 結果及び考察

I：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技術の開発

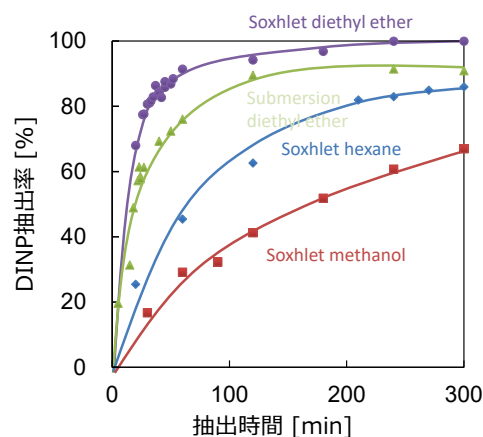
①細線試料からの可塑剤抽出試験

ジエチルエーテル、メタノール、およびヘキサンを用いたソックスレー抽出および浸漬抽出により、2.1 mm φの市販細線からDINPを抽出した。ジエチルエーテルを用いた際、ソックスレー抽出時間300 minで抽出率は100%に達したが、メタノールおよびヘキサンを用いた場合、抽出率はそれぞれ67%および85%に留まった（図(1)-5）。DINPのHSP（分散力項： $\delta_d = 16.6$ 、極性項： $\delta_p = 6.6$ 、および水素結合項： $\delta_h = 2.9$ ）と比較して、ジエチルエーテルのHSPは $\delta_d = 14.5$ 、 $\delta_p = 2.9$ 、および $\delta_h = 4.6$ と比較的DINPに近く、DINPの抽出により効果的であった。DINPを完全に抽出した試料は収縮することが確認された（図(1)-6）。抽出前の試料断面からは均一に空隙が存在することを確認したが、DINP抽出後の試料は、外側が引き締まり、銅線側に不均一な空隙を形成することが明らかとなった。

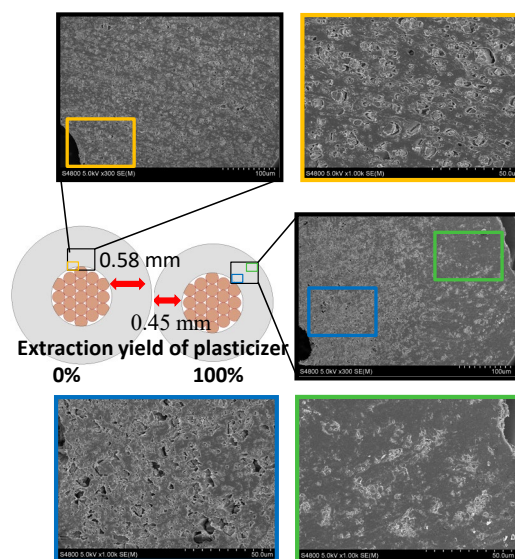
市販細線3種およびWHから採取した細線からDINPを抽出し、抽出率の異なる複数の試料を作製した。これらの試料に対し、ビッカース硬さ試験を実施したところ、抽出率の増加に伴い試料の硬さも増加することが明らかとなった（図(1)-7）。よって、可塑剤抽出により、被覆材の弾力性が失われ物理衝撃による脆性破壊が起こりやすい試料に変化していることが明らかとなった。

②ボールミルによる塩ビ被覆剥離試験

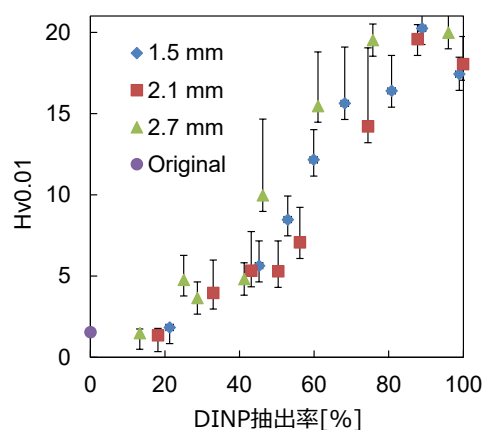
I-①で調製した可塑剤抽出率の異なる2.1 mm φの細線試料を、ボールミル剥離（WC球：10 mm φ、ミル時間：6 h、ミル回転速度：38 rpm）した結果を図(1)-8に示す。DINPの抽出率が60%を超えたあたりから剥離が確認され、100%抽出時には剥離率が77%に達した。この剥離率77%において得られた剥離試料をふるい選別した結果を図(1)-9に示す。銅線は主に600 μm以下に、塩ビ被覆材については主に710 μm以上のサイズにふるい選別されることが確認された。この600 μm以下に回収銅の銅選択率は99.8%となり、伸銅品として直接利用するのに十分な純度で銅回収が可能であることを確認した。剥離時間をさらに延長して合計10 hボールミルに供することで、剥離率は100%に達した。より細い1.5 mm φの細線の場合、100%剥離するのに要した時間は3 h、より太い2.7 mm φの細線の場合、剥離時間を18 hとしても剥離率は82%に留まり、さらに長時間ボールミル処理することで塩ビ被覆材が微粒化し、回収銅への混入が増加した。このとき、銅選択率は98.3%であった。



図(1)-5 種々溶媒を用いたDINPの抽出試験



図(1)-6 DINP抽出前後の試料断面の変化



図(1)-7 可塑剤抽出率と試料硬さの関係

そこで、ボールミルによる衝撃力向上により剥離効率を向上するため、WC球サイズを10 mm ϕ $\rightarrow$ 15 mm ϕ に増加しミル回転速度の影響を調査した(図(1)-10)。WC球サイズを10 mm ϕ $\rightarrow$ 15 mm ϕ に変化させることで、完全剥離に要する時間が10 h $\rightarrow$ 2 hに劇的に短縮され、かつミル回転速度を38 rpm $\rightarrow$ 45 rpmに向上することで、完全剥離に要する時間は1 h以内となった。ミル回転速度を53 rpmに変化しても大きな差異は確認されず、これは、回転速度が速すぎるためにWC球と試料の接触効率が低下したためと考えられる。

ミル回転速度45 rpmにおいて、径の異なる3種細線の剥離試験を実施した(図(1)-11)。10 mm ϕ のWC球では完全剥離できなかった2.7 mm ϕ の細線の完全剥離が2 h以内に完了した。1.5 mm ϕ および2.1 mm ϕ の細線は1 h以内に剥離率100%に到達し、いずれの細線試料においても銅選択率99%以上となった。細線長さを2 cm $\sim$ 5 cmまで延長し、同ボールミル条件において剥離試験を実施したところ、2、3、4、および5 cm試料それぞれの剥離率は、92%、95%、88%、および88%となった。塩ビ被覆材がボールミルにより剥離される過程を調査したところ、細線の端から中心に向かってクラックが入っていく様子が確認された。したがって、細線が長い程被覆材の剥離に時間を要することが明らかとなった。

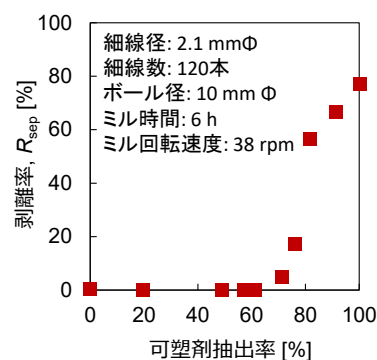
細線試料のボールミル剥離は、離散要素法 (discrete element model: DEM) [14-17]によるシミュレーション

(図(1)-12) し、WC球から細線に与えられる衝撃力を推算した。初期条件として、実際に試験に使用した反応器、試料、およびWC球形状や重量を設定した。細線径が大きくなればなるほど、剥離に要する衝撃力は大きくなり、蓄積 (積算された) 衝撃力と剥離率は概ね直線関係にあることが分かった。よって、WC球が試料にヒットするごとに少しずつクラックが広がっていき、被覆材が剥離したものと考えられる。これは、細線が長い程被覆材剥離に時間を要した試験結果とも一致する。

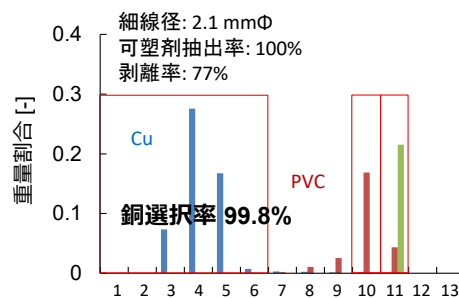
③使用済みワイヤーハーネスへの適用

自動車由来の使用済みワイヤーハーネス (WH) の処理に I - ①および②を応用し、開発した可塑剤抽出+ボールミル剥離法の有効性を検討した。使用したWH細線の元素分析結果を表(1)-2に示す。塩素を含む被覆樹脂 (茶・青) はPVC製であると考えられ、それ以外の細線 (ピンク・緑・黄) にはほとんど塩素が含まれていないことから、オレフィン系の樹脂からなる被覆材であると予想される。さらに、オレフィン系の被覆材には多量の灰分が含まれていることが確認された。

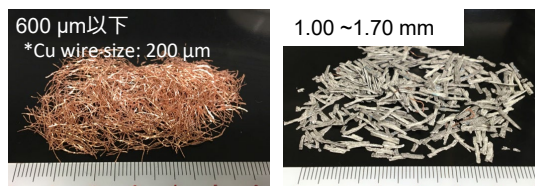
これら細線試料を1 cmに予備裁断し、ジエチルエーテ



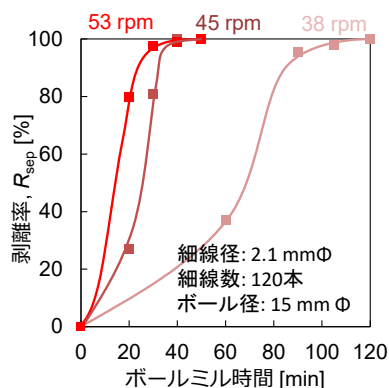
図(1)-8 可塑剤抽出率と剥離率の関係



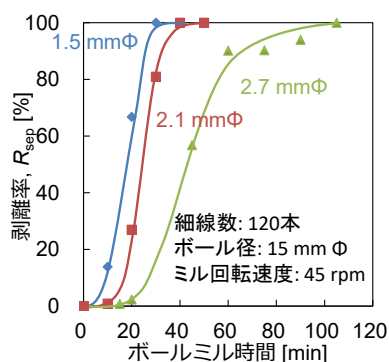
1. under 100 μ m, 2. 100-150 μ m, 3. 150-250 μ m, 4. 250-355 μ m, 5. 355-500 μ m, 6. 500-600 μ m, 7. 600-710 μ m, 8. 710-850 μ m, 9. 850-1.0 mm, 10. 1.0-1.7 mm, 11. 1.7-2.8 mm, 12. 2.800-4.75 mm, 13. over 4.75 mm



図(1)-9 剥離した塩ビ被覆材および銅のふり選別結果



図(1)-10 剥離率に及ぼすミル回転速度の影響



図(1)-11 衝撃力向上による剥離効率の改善

ルを用いたソックスレー抽出を5 h実施することで、可塑剤を抽出した。可塑剤抽出処理後の試料を図(1)-11と同条件でボールミル剥離を実施した。その結果を図(1)-13に示す。15 mm φのWC球を用いたところ、1 hで剥離率が100%に到達した。使用済みWHの中にはオレフィン系樹脂も含まれていたが、今回の検討により、ボールミル剥離法は樹脂種を問わず、塩ビ被覆材と銅線を剥離可能であることが確認された。WC球サイズが20 mm φの場合、剥離効率はむしろ低下しており、これはボールサイズが大きいために細線との接触効率が低下したためと考えられる。いずれにしても、完全剥離された際の銅選択率は99.9%と非常に高く、ボールミル剥離法が実際の使用済みWHの処理にも適用可能な手法であることが明らかとなった。

II：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技術の開発

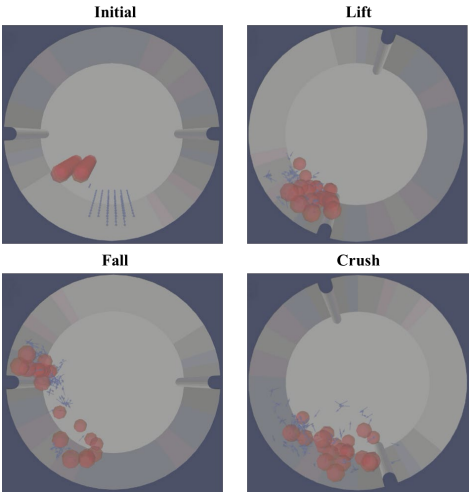
①塩ビ被覆材の膨潤試験

2.1 mm φの細線を表1に示す各種溶媒に浸漬し、被覆材の膨潤率を算出した。Cyclohexanoneやcyclopentanoneには被覆材が溶解したが、dichloromethane (DCM)は高い膨潤率を示した。被覆樹脂には炭カルや可塑剤等の添加剤が含まれているため、今回HSP比較用に選択したPVC樹脂は被覆材とは完全にイコールでは無いが、溶媒とPVCのHSPが近いほど膨潤率が高くなる傾向を把握することができた。よって、溶媒選定の際に予めHSPを推算することで、今後、膨潤に適する溶媒をある程度事前に選定可能であることも確認した。なお、水に対しては被覆材が全く膨潤せず、遠心力を伝達する媒体として適切であることも確認した。

②水/疎水性混合溶媒を用いた膨潤+撹拌による塩ビ被覆剥離試験

最も高い膨潤率を示したDCMと水の混合溶媒を用いた剥離試験を実施した。100 mLの混合溶媒中のDCM量を変化させていき、DCM:水=10:90の時に最も高い剥離率97.5%が確認された（図(1)-14）。この時、DINPの溶出率はわずか4.0%であり、当初の目的通りDINPを被覆材に留めたまま塩ビ被覆材と銅線を剥離することに成功した。

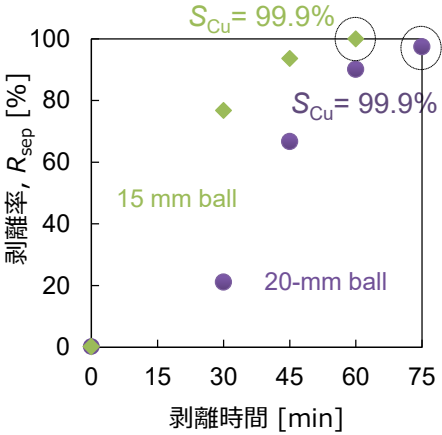
DCM/水混合溶媒により可塑剤を留めたまま被覆材を剥離できた一方、DCMによる環境負荷は避ける必要があった。DCMの代替溶媒としてエステルに着目し、各種エステルによる被覆材の膨潤率測定およびエステル/水混合溶媒を用いた剥離試験を実施した。各種エステル溶媒およびエステル:水=10:90の混合溶媒を用いた剥離試験結果を図(1)-15に示す。今回選択したエステル溶媒は、*n*-propyl acetate、*n*-propyl formate、*n*-butyl acetate、iso-butyl acetate、ethyl n-butyrate、ethyl acetate、iso-propyl acetateである。エステル溶媒のみを用いた場合、いずれの溶媒においても95%以上の高い剥離率を示したが、一方でDINPの



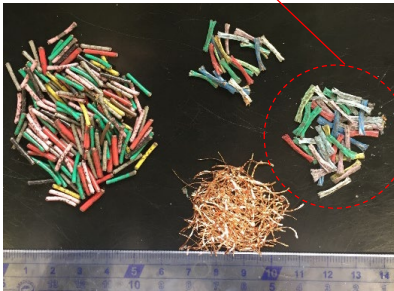
図(1)-12 DEMシミュレーション

表(1)-2 WH細線の元素分析結果

細線色	wt%				
	C	H	O (balance)	Cl	Ash
茶	44.4	5.9	0.9	33.3	4.0
青	47.2	6.2	11.4	46.0	5.2
ピンク	38.4	7.9	0.3	0.9	44.0
緑	38.7	8.0	0.3	1.1	41.0
黄	44.3	6.0	0.3	0.7	43.2
市販細線	35.4	4.3	20.8	24.9	37.0
PVC樹脂	38.3	4.8	9.1	54.2	0.6



塩ビ以外の被覆樹脂剥離可能



図(1)-13 使用済みWHの剥離試験結果

抽出率が高く、やはり当初の目的である可塑剤を塩ビ被覆に留めたまま剥離することができなかった。一方、各種エステルと水の混合溶媒を検討した結果、酢酸ブチル:水=10:90の混合溶媒を用いた場合に、最も高い剥離率と低い可塑剤溶出率が両立できることを確認した。最終的に酢酸ブチル:水=10:90の混合溶媒100 mLに対し、2.1 mmφの細線および磁気攪拌子を加え、1,500 rpmの磁気攪拌子回転速度を設定したところ剥離率は100%に到達し、DINPの溶出率も10%以下に抑えることができた。よって、可塑剤を溶媒に留めたまま剥離する溶媒システムを、DCMから酢酸ブチルに転向することに成功した。

③使用済みワイヤーハーネスへの適用

酢酸ブチル:水=10:90の混合溶媒100 mLを用いて、様々な細線径・長さ、および使用済みWHに対し剥離試験を実施した。その結果を図(1)-16に示す。細線を1 cmの長さに予め裁断することで、細線径問わず100%剥離可能であることが明らかとなった。一方、細線長が長くなるに従い剥離率は低下することが確認された。いずれの条件においても、可塑剤の溶出率は20%未満に抑えられており、可塑剤を被覆樹脂に残したまま剥離可能であった。使用済みWHに対しても予め1 cmまで裁断処理しておくことで、100%の剥離が可能であることが確認され、本手法の有効性が確認された。

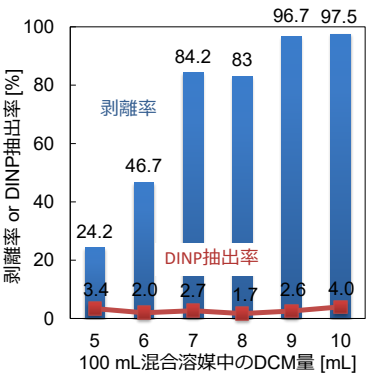
当初計画目標に対する本研究成果の到達度

当初計画では、銅回収率100%、銅品位99.9%（伸銅品相当）以上を到達目標に設定し、ナゲット処理との差別化を図るために、そのための細線前処理は数cmスケールへの粗裁断のみとすることが目標であった。本研究で開発した手法ⅠおよびⅡともに、細線の前処理は1 cm程度の粗裁断のみで、両手法ともに塩ビ被覆材と銅線の完全剥離が達成されたため、銅回収率も当初目標の100%となった。手法Ⅱにおいて、塩ビ被覆材と銅線は破砕されることなく剥離されたため、銅線そのままの純度、つまり伸銅品としての回収を達成した。手法Ⅰにおいては、銅が集中する600 μm以下のふるい選別留分の銅選択率はいずれも

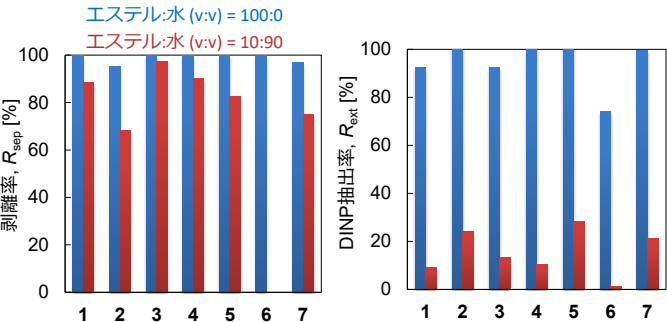
表(1)-3 種々有機溶媒のHSP値および被覆材の膨潤率

溶媒	HSP ^a [MPa ^{1/2}]				被覆材膨潤率 ^b
	δ _d	δ _p	δ _h	δ _t	
Cyclohexanone	17.8	8.4	5.1	20.3	溶解
Cyclopentanone	17.9	11.9	5.2	22.1	溶解
Dichloromethane	17.0	7.3	7.1	19.8	6.2
Nitrobenzene	20.0	10.6	3.1	22.8	3.5
Acetone	15.5	10.4	7.0	19.9	2.9
Ethyl Acetate	15.8	5.3	7.2	18.1	2.5
1,4-Dioxane	17.5	1.8	9.0	19.8	2.5
Toluene	18.0	1.4	2.0	18.2	1.5
p-Xylene	17.8	1.0	3.1	18.1	1.5
Dimethyl Sulfoxide (DMSO)	18.4	16.4	10.2	26.7	1.3
Diethyl Ether	14.5	2.9	4.6	15.5	1.2
Hexane	14.9	0.0	0.0	14.9	1.1
Methanol	14.7	12.3	22.3	29.4	1.0
Ethylene Glycol	17.0	11.0	26.0	33.0	1.0
Water	15.5	16.0	42.3	47.8	1.0
PVC	18.2	14.9	12.3	26.5	-

^a Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP)により算出
^b 各溶媒に室温で1 h浸漬前後の体積変化の割合 (V/V₀)

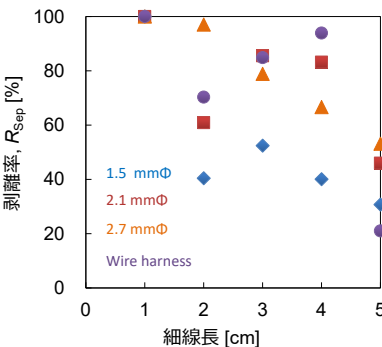


図(1)-14 剥離率およびDINP抽出率に及ぼすDCM添加量の影響



1 n-Propyl acetate, 2 n-Propyl formate, 3 Butyl acetate, 4 iso-Butyl acetate, 5 Ethyl n-butyrate, 6 Ethyl acetate, 7 iso-propyl acetate

図(1)-15 剥離率およびDINP抽出率に及ぼす各種エステルの影響



図(1)-16 剥離率に及ぼす細線サイズの影響

99.5%を超え、当初目的に限りなく近い結果を得た。非鉄精錬メーカーへのヒアリングにより、今回の手法ⅠおよびⅡで得た銅は、伸銅品として十分に利用できる品質である旨の回答を得た。

また、本研究は、塩ビ剥離率および回収銅・塩ビ品位に及ぼす塩ビ被覆の化学的・物理的性状の影響を学術的に解明かつ整理し、両手法の化学原理の構築を行うことを当初計画目標としていた。塩ビ被覆材からの可塑剤抽出や膨潤現象に対する被覆樹脂および溶媒のHSP関連付け、ボールミル剥離と被覆材硬さの関連付け、シミュレーションによるボールミル衝撃力の推算を実施し、当初計画目標である化学原理の構築に資する成果を得た。

今後の研究開発および実用化に向けた課題

上述の通り、両手法共に当初計画目標を達成する成果を得た一方、両手法の開発を通じてそれぞれの手法の長所・短所および今後の研究開発への課題も明らかとなった。

手法Ⅰはボールミルによる物理衝撃が最終的な剥離の駆動力となるため、相応の衝撃を加えることで、塩ビ樹脂以外の被覆銅線にも対応する手法であることが見出された。一方、強度の弱い細線末端から徐々に被覆樹脂に亀裂が入るため、細線の長さに応じて処理時間が長くなる点が課題である。衝撃力向上や処理時間延長は回収銅の純度を下げるため、材料品質を保つためにはできるだけ弱い衝撃力かつ短時間処理が望ましい。

手法Ⅱは被覆樹脂の膨潤が必須条件となる。良相性の溶媒を選択することで、手法Ⅰよりも長い細線を剥離可能であることが明らかとなったが、理論的には樹脂種ごとに最適溶媒が異なる点が課題である。本研究の攪拌条件においては、塩化ビニル樹脂の膨潤に最適な溶媒を選択し、かつ1 cm程度まで裁断処理すれば、他の被覆樹脂から構成される細線も剥離できることが明らかとなった。

以上より、「長い細線」かつ「一定量混入してくる塩ビ樹脂以外の被覆樹脂細線」の処理を同時に可能とする研究開発が必要である。処理時間短縮によるエネルギー負荷の低減も必要である。本研究を通じて、手法Ⅱ（膨潤）が比較的長い細線剥離、手法Ⅰ（ボールミル）が塩ビ樹脂以外の被覆樹脂剥離に適することが明らかとなった。そこで、両手法の長所をシナジー的に高める湿式ボールミル剥離法の開発を2019年度の新規課題【3RF1901】の中で進めていく。本推進費の中では、剥離処理の高効率化を学理解明と共に進め、実用化を志向した処理装置のスケールアップ、WH/溶媒/ボール仕込量の最適化、最適な前処理および剥離条件の確立によりその社会実装の指針を打ち出す。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本研究は、基本的な手法である「抽出」と「膨潤」を、難処理性の細線リサイクルに初めて応用し、高品位の銅および塩ビ被覆材の同時回収を実現した。また、その成果を科学的（学術的）意義のあるものとするため、その学理を化学的な視点から追及した。

抽出は、高分子材料中の添加剤分析における基本的な手法である。本研究は、可塑剤を抽出することで塩ビが脆化する物性変化に着目した初の研究であった。可塑剤抽出挙動に及ぼす被覆樹脂、可塑剤、および抽出溶媒の関係を溶解度パラメーターと関連付けて評価し、さらに可塑剤抽出による被覆材のモルフロジー・物性変化と被覆材の剥離挙動を関連付けて検討したことで、学術的重要性や新規性が認められた（Xu et al., *RSC Advances*, 8, 6893 (2018)）。廃棄物処理・リサイクル技術としての新規性やインパクトも評価され、*Waste Management*誌にも本成果が掲載された（Xu et al., *Waste Management*, 82, 220 (2019)）。

膨潤も、ポリマーにおける一般的な現象である。しかし、膨潤を利用して塩ビ被覆と銅線の間に空隙を形成し遠心力で塩ビと銅を剥離する発想は、本研究の独創的な点であった。特に、水/疎水性混合溶媒により膨潤と可塑剤溶出をコントロールし、塩ビ中に可塑剤を留めたまま膨潤・剥離を実現した点は、世界初の成果として高く評価された（Xu et al., *Waste Management*, 82, 220 (2019)）。種々有機溶媒による被覆材の膨潤率をそれらの溶解度パラメーターと関連付けて検討し、被覆材の種々有機溶媒に対する膨潤や溶解挙動も明らかにしたことは、関連する学問・技術分野にとっても意義のある取り組みであった。

（２）環境政策への貢献

＜行政が既に活用した成果＞

特に記載すべき事項はない。

＜行政が活用することが見込まれる成果＞

本研究は、処理困難な使用済みWH由来の細線リサイクルが技術的に可能であることを実証した。本手法により、使用済みWHから伸銅相当品を直接回収し、塩ビ被覆材に材料価値を付与することができれば、行き場を失った国内滞留する使用済みWHの国内リサイクルを加速する。結果、国産資源確保および天然資源消費抑制に貢献する。事実、WHを構成する、銅、炭化水素、および塩素のほぼ全量が輸入資源であり、製品化までに要するエネルギー（銅精錬、ナフサ蒸留、塩水電気分解、塩ビ合成）は莫大である。また、ナゲット屑由来の塩ビ被覆材には銅線が混入するため材料利用が難しかったが、本研究は塩ビ被覆材と銅線を高度に分離することを可能とし、塩ビ被覆材の材料リサイクルの可能性も見えた。これは、未利用プラスチックを最大限減らしてリサイクルを加速する、プラスチック資源循環戦略の方針とも良く合致する研究開発であると考えている。さらに、SDGs目標「12 つくる責任つかう責任」、特にターゲット「12.5 2030年までに、廃棄物の発生防止、削減、再生利用及び再利用により、廃棄物の発生を大幅に削減する」に貢献する。

また、本研究成果は、主に非鉄金属、金属・プラスチックリサイクル、自動車、および家電産業における環境・資源戦略技術として活用されることが期待される。また、本技術が確立すれば、動脈および静脈の両産業が参画した新しい資源循環が生まれ、環境産業が活発化することが予想される。これは、SDGsターゲット「9.4 2030年までに、資源利用効率の向上とクリーン技術及び環境に配慮した技術・産業プロセスの導入拡大を通じたインフラ改良や産業改善により、持続可能性を向上させる。全ての国々は各国の能力に応じた取組を行う」の推進に貢献する。

6．国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7．研究成果の発表状況

（１）誌上発表

＜論文（査読あり）＞

- 1) J. Xu, N. Tazawa, S. Kumagai*, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka, *RSC Advances*, 8, 6893-6903 (2018), Simultaneous recovery of high-purity copper and polyvinyl chloride from thin electric cables by plasticizer extraction and ball milling.
- 2) J. Xu, J. Lu, S. Kumagai*, T. Kameda, Y. Saito, K. Takahashi, H. Hayashi, T. Yoshioka, *Waste Management*, 82, 220-230 (2019), Validation of a deplasticizer–ball milling method for separating Cu and PVC from thin electric cables: A simulation and experimental approach.
- 3) J. Xu, S. Kumagai*, T. Kameda, Y. Saito, K. Takahashi, H. Hayashi, T. Yoshioka, *Waste Management*, 89, 27-36 (2019), Separation of Copper and Polyvinyl Chloride from Thin Waste Electric Cables: A Combined PVC-swelling and Centrifugal Approach.
- 4) J. Lu, J. Xu, S. Kumagai*, T. Kameda, Y. Saito, K. Takahashi, H. Hayashi, T. Yoshioka, *Waste Management*, 93, 54-62 (2019), Separation mechanism of polyvinyl chloride and copper components from swollen electric cables by mechanical agitation.

＜査読付論文に準ずる成果発表＞

特に記載すべき事項はない。

＜その他誌上発表（査読なし）＞

特に記載すべき事項はない。

（２）口頭発表（学会等）

- 1) J. Xu, N. Tazawa, S. Kumagai, K. Takahashi, T. Kameda, T. Yoshioka, 第27回廃棄物資源循環学会研究発表会 (2016), “Separation of copper and polyvinyl chloride from electric cables by means of plasticizer extraction and ball milling”
- 2) J. Xu, N. Tazawa, S. Kumagai, T. Kameda, T. Yoshioka, International Symposium on Chemical-Environmental-Biomedical Technology (2017), “Novel Ball Mill-Assisted Separation of Electric Cable for Simultaneous Recovery of Copper and Polyvinyl Chloride”
- 3) J. Xu, N. Tazawa, S. Kumagai, T. Kameda, T. Yoshioka, 第28回廃棄物資源循環学会研究発表会 (2017) “A separation method combined plasticizer extraction and ball milling for recycling copper and polyvinyl chloride from thin electric cables” **Excellent Research Award for International Session**
- 4) J. Xu, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka, 2018 Spring Scientific Conference by Korea Society of Waste Management (2018), “Separation of copper and polyvinyl chloride from waste electric cables by swelling PVC coverings with stirring in organic solvents”
- 5) J. Xu, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, K. Takahashi, H. Hayashi, T. Yoshioka, 第21回プラスチックリサイクル科学技術研究会研究討論会・第7回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム合同発表会 (2018), “Simultaneous recovery of copper, PVC, and plasticizers from thin electric cables by combination of PVC swelling and centrifugal separation”
- 6) J. Xu, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, K. Takahashi, H. Hayashi, T. Yoshioka, 第29回廃棄物資源循環学会研究発表会 (2018), “Recycling Copper and Plasticizer-Imbedded PVC from Thin Electric Cables by A Separation Method Combined of PVC Swelling and Centrifugal Force”
- 7) 熊谷将吾、平成30年度環境研究総合推進費研究成果発表会 (2019)、「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」

（３）知的財産権

特に記載すべき事項はない。

（４）「国民との科学・技術対話」の実施

特に記載すべき事項はない。

（５）マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

（６）その他(Award)

Excellent Research Award for International Session (第28回廃棄物資源循環学会研究発表会国際セッション)

8. 引用文献

- [1] 榑矢野経済研究所, 平成26年度使用済み自動車由来の金属資源循環実態調査事業報告書
- [2] Glöser, S.; Soulier, M.; Tercero Espinoza, L. A., Dynamic analysis of global copper flows. Global stocks, postconsumer material flows, recycling indicators, and uncertainty evaluation. *Environ Sci Technol* **2013**, *47* (12), 6564-6572.
- [3] Elshkaki, A.; Graedel, T.; Ciacci, L.; Reck, B. K., Copper demand, supply, and associated energy use to 2050. *Global Environmental Change* **2016**, *39*, 305-315.
- [4] Yu, J.; Sun, L.; Ma, C.; Qiao, Y.; Yao, H., Thermal degradation of PVC: A review. *Waste Manag* **2016**, *48*, 300-314.
- [5] Nunome, Y.; Matsumoto, H.; Nedjalkov, I.; Ueki, Y.; Yoshiie, R.; Naruse, I., Combustion behaviors of wasted plastics coated around electric cables in electrically heated drop tube furnaces. *J Mater Cycles Waste* **2018**, *20* (1), 543-551.
- [6] You, Y., **2015**, Patent No. CN 201510061375.
- [7] Sheih, S.-W.; Tsai, M.-S., Hot water separation process for copper and insulating material recovery from electric cable waste. *Waste Manage Res* **2000**, *18* (5), 478-484.
- [8] Li, Y.; Luo, Z.; Tang, G.; Liu, Y., Recycling electrically-conductive metal and insulating material from cable waste by ultrasonic. *Measuring Technology and Mechatronics Automation (ICMTMA), 2011 Third International Conference on* **2011**, *2*, 973-976.
- [9] Ghaedi, M.; Hajjati, S.; Mahmudi, Z.; Tyagi, I.; Agarwal, S.; Maity, A.; Gupta, V., Modeling of competitive ultrasonic assisted removal of the dyes—Methylene blue and Safranin-O using Fe₃O₄ nanoparticles. *Chem Eng J* **2015**, *268*, 28-37.
- [10] Hagstrom, B.; Hampton, R.; Helmesjo, B.; Hjertberg, T., Disposal of cables at the "end of life"; some of the environmental considerations. *Ieee Electr Insul M* **2006**, *22* (2), 21-30.
- [11] Jeon, H. S.; Park, C. H.; Cho, B. G.; Park, J. K., Separation of PVC and Rubber from Covering Plastics in Communication Cable Scrap by Tribo-Charging. *Sep Sci Technol* **2009**, *44* (1), 190-202.
- [12] Park, C. H.; Subasinghe, N.; Jeon, H. S., Separation of Covering Plastics from Particulate Copper in Cable Wastes by Induction Electrostatic Separation. *Mater Trans* **2015**, *56* (7), 1140-1143.
- [13] Chagnes, A.; Cote, G.; Ekberg, C.; Nilsson, M.; Retegan, T., *WEEE Recycling: Research, Development, and Policies*. Elsevier: 2016.
- [14] Mio, H.; Saeki, S.; Kano, J.; Saito, F., Estimation of mechanochemical dechlorination rate of poly (vinyl chloride). *Environ Sci Technol* **2002**, *36* (6), 1344-1348.
- [15] Mio, H.; Kano, J.; Saito, F., Scale-up method of planetary ball mill. *Chem Eng Sci* **2004**, *59* (24), 5909-5916.
- [16] Sinnott, M.; Cleary, P. W.; Morrison, R., Analysis of stirred mill performance using DEM simulation: Part 1—media motion, energy consumption and collisional environment. *Miner Eng* **2006**, *19* (15), 1537-1550.
- [17] Sato, A.; Kano, J.; Saito, F., Analysis of abrasion mechanism of grinding media in a planetary mill with DEM simulation. *Adv Powder Technol* **2010**, *21* (2), 212-216.

III. 英文Abstract

Separation Process Development for Poly(vinyl chloride) and Copper Recovery from Wire Harness

Principal Investigator: Shogo KUMAGAI

Institution: Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University
6-6-07 Aoba, Aramaki-aza, Aoba-ku, Sendai, Miyagi
980-8579, JAPAN
Tel: +81-22-795-7212 / Fax: +81-22-795-7212
E-mail: kumagai@tohoku.ac.jp

[Abstract]

Keywords: Wire harness, Thin cables, Recycling, Copper, Poly(vinyl chloride), Separation, Ball milling, Swelling

Thin electric cables with mm-order diameter are often used for wire harnesses in automobiles as well as electrical and electronic equipment. At the recycling stage, current peeling equipment cannot handle thin cables, and shredding techniques produce fine particles, which results in the low-purity separation of both the Cu and PVC. Therefore, development of efficient separation process for PVC and Cu recovery from thin electric cables is strongly required.

Herein, two processes combining chemical and mechanical methods were developed to separate PVC and Cu for recycling waste electric cables. One process composed of plasticizer extraction and ball milling was introduced to recycle Cu and de-plasticized PVC, simultaneously. Plasticizer was extracted from electric cables to yield “brittle” PVC covering. Then, the hardened electric cables were subjected to ball milling, which crushed only the PVC covering and removed it from the Cu wires. Finally, the PVC covering and Cu were separated by simple mesh sieving. This approach finally achieved complete separation for all tested thin electric cables (purchased cables with diameters of 1.5, 2.1, and 2.7 mm, and used wire harness) with more than 99.5 wt% Cu selectivity.

Another process combined PVC swelling and centrifugal separation to simultaneously recover plasticizer embedded PVC and high-purity Cu. PVC coverings were swollen in an organic solvent at ambient temperatures, which creates a gap between the covering and the copper wire and facilitates centrifugal separation. A mixed solvent, butyl acetate and water with the volume ratio butyl acetate:water = 10:90, achieved complete separation and more than 80% of plasticizer was remained in the PVC coverings.

Thus, this work achieved recovery of high-purity copper and PVC with controlled plasticizer content from thin waste cables. We expect that the recovered copper can be directly used as copper cable source due to its high purity, and the plasticizer extracted PVC and plasticizer embedded PVC can be recycled as rigid and flexible PVC source, respectively.