Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費　終了研究成果報告書

3RF-1901　使用済みワイヤーハーネスから高品位の銅および被覆樹脂を回収する高効率湿式ボールミル剥離法の開発

(JPMEERF20193R01)

令和元年度～令和３年度

Development of Wet Ball Milling Process for Simultaneous Recovery of High Purity Copper and Polyvinyl Chloride from Wire Harness

〈研究代表機関〉
国立大学法人東北大学

〈研究協力機関〉
三菱マテリアル株式会社

○図表番号の付番方法について
「Ⅰ．成果の概要」の図表番号は「０．通し番号」としております。なお、「Ⅱ．成果の詳細」にて使用した図表を転用する場合には、転用元と同じ番号を付番しております。
「Ⅱ．成果の詳細」の図表番号は「サブテーマ番号．通し番号」としております。なお、異なるサブテーマから図表を転用する場合は、転用元と同じ図表番号としております。

令和４年５月

目次

Ⅰ．成果の概要　・・・・・・・・　1
１．はじめに（研究背景等）
２．研究開発目的
３．研究目標
４．研究開発内容
５．研究成果
５－１．成果の概要
５－２．環境政策等への貢献
５－３．研究目標の達成状況
６．研究成果の発表状況
６－１．査読付き論文
６－２．知的財産権
６－３．その他発表件数
７．国際共同研究等の状況
８．研究者略歴

Ⅱ．成果の詳細
Ⅱ－１　使用済みワイヤーハーネスから高品位の銅および被覆樹脂を回収する高効率湿式ボールミル剥離法の開発　・・・・・・・・　14
（国立大学法人東北大学）
要旨
１．研究開発目的
２．研究目標
３．研究開発内容
４．結果及び考察
５．研究目標の達成状況
６．引用文献

Ⅲ．研究成果の発表状況の詳細　・・・・・・・・　29

Ⅳ．英文Abstract　・・・・・・・・　31

I．成果の概要

課題名　　3RF-1901　使用済みワイヤーハーネスから高品位の銅および被覆樹脂を回収する高効率湿式ボールミル剥離法の開発

課題代表者名　熊谷　将吾　（国立大学法人東北大学大学院環境科学研究科先端環境創成学専攻　助教）

重点課題　　主：【重点課題⑨】３Rを推進する技術・社会システムの構築

副：【重点課題⑩】廃棄物の適正処理と処理施設の長寿命化・機能化向上に資する研究・技術開発

行政要請研究テーマ（行政ニーズ）　非該当

研究実施期間　令和元年度～令和３年度

研究経費
17,932千円（合計額）
（各年度の内訳：令和元年度：5,972千円、令和２年度：5,980千円、令和３年度：5,980千円）

研究体制
他のサブテーマはない。

研究協力機関
三菱マテリアル株式会社　中央研究所

本研究のキーワード　ワイヤーハーネス、リサイクル、塩化ビニル、銅線、湿式剥離法、プラスチック-金属剥離技術、溶媒膨潤

１．はじめに（研究背景等）

自動車や家電機器に使用されるワイヤーハーネス（WH）は、主に塩化ビニル樹脂（塩ビ）により銅線が被覆された直径1 mm程度の細線で構成され、WHの国内廃棄量は銅換算で約2.5万トン/年である[1)]。既存の送電線用の剥線処理やナゲット処理技術は、細線に適合しない、または国内処理コストに見合ったリサイクルが難しく、９割以上が安価で中国に輸出されていた[1)]。しかし、中国が決定した2018年末からの使用済みWHの全面輸入禁止に伴い、使用済みWHから国内処理コストに見合う高度なリサイクル技術開発が喫緊の課題となっていた。従来のナゲット処理は、銅線と被覆樹脂の両方を非常に細かく破砕するため、複数ステップの機械選別を組み合わせたとしても、粉砕された銅線や塩ビがそれぞれに混入することによる品位低下を避けることは困難であった。特に、銅片が混入した塩ビ被覆材は材料価値が付かず産業廃棄物として処理されることが多かった。よって、銅線および塩ビ被覆材の双方をリサイクル可能な品位で回収するためには、銅線および塩ビ被覆を高精度に剥離する技術開発が必要であった。このような背景から、本研究を提案するに至った。

本研究提案が採択された直後の2019年5月には、プラスチック資源循環戦略が国の戦略として打ち出され、本研究開発の従来コンセプト通り、銅線回収に留まらず、塩ビ被覆材のリサイクルを実現することの重要性が更に高まった。銅線回収に関しても、本技術により使用済みWHから回収した銅線を直接伸銅品原料としてリサイクル可能になれば、銅精錬に要するエネルギーやCO_2削減にも大きく貢献するこ

とが期待できる。

【参考文献】1) ㈱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．研究開発目的

2017～2018年度の環境研究総合推進費【3RF-1701】にて、高品位の銅線および塩ビ被覆材を回収することを目的に、直径3 mm以下の細線から被覆材および伸銅相当品位の銅を回収する二つのラボスケール剥離手法（ボールミル剥離法および膨潤剥離法）を開発した（図1.1(a)(b)）[2-6]。両手法共に、従来のナゲット処理よりも格段に高品位の塩ビ被覆材および伸銅相当の銅線回収を実現したが、ケーブルを3 cm以下に裁断する前処理および１時間程度の剥離処理時間を要していた。

そこで、本研究開発においては、上記両手法の長所を融合した「湿式ボールミル剥離法（図1.1(c)）」を開発し、使用済みWHの高効率処理を実現することを目的とした。具体的には、①有機溶媒による塩ビ被覆材膨潤、②可塑剤抽出、および③ボールミル剥離をワンポットで実施し、そのシナジー効果により剥離効果を高め、剥離時間短縮および長ケーブル処理の実現を目的とした。更に、ラボスケールミルからベンチスケールミルへのスケールアップ試験により、社会実装に向けたスケールアップ化の指針を見出し、併せて、銅線および被覆樹脂の品質評価を実施することで、銅線および被覆樹脂双方のリサイクルポテンシャルを明らかにすることを目的とした。

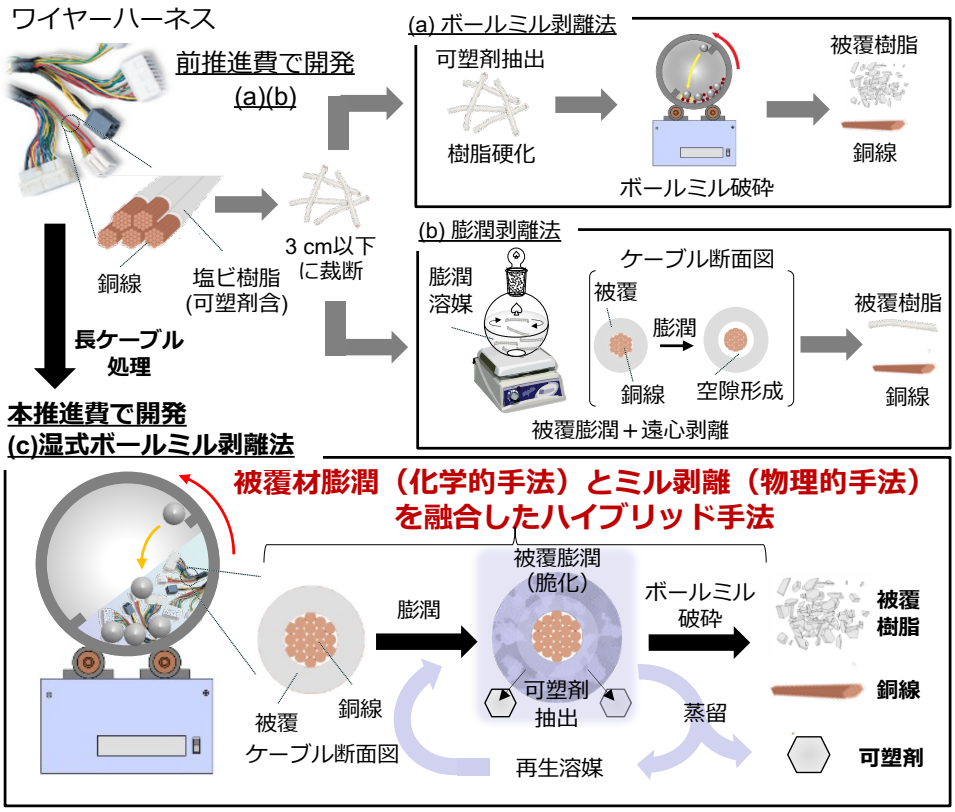


図1.1　前推進費【3RF-1701】で開発した(a)ボールミル剥離法および(b)膨潤剥離法、および(c)本推進費【3RF-1901】で開発した湿式ボールミル剥離法

【参考文献】2) 林浩志，髙橋憲史，吉岡敏明，熊谷将吾，亀田知人：「被覆電線の分離方法」、特許6832539号, 3) J. Xu, N. Tazawa, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: RSC Advances, 8, 6893 (2018), 4) J. Xu, J. Lu, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: Waste Management, 82, 220 (2018), 5) J. Xu, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: Waste Management, 89, 27 (2019), 6) J. Lu, J. Xu, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: Waste Management, 93, 54 (2019).

３．研究目標

全体目標	数十cm以上の長さの使用済みワイヤーハーネス細線に対し、塩ビ被覆材の剥離率100%、塩ビ被覆材および銅線の回収率100%、回収する銅線は伸銅相当品位、フタル酸エステル可塑剤の回収率100%、を可能とするベンチスケール湿式剥離法の開発を実現する。小型ミルからベンチスケールへのスケールアップ試験により、社会実装に向けたスケールアップ化の指針を見出す。併せて、銅線および被覆樹脂の品質評価を実施することで、銅線および被覆樹脂双方のリサイクルポテンシャルを明らかにする。

サブテーマ１	使用済みワイヤーハーネスから高品位の銅および被覆樹脂を回収する高効率湿式ボールミル剥離法の開発
サブテーマリーダー/所属機関	熊谷将吾／東北大学
目標	全体目標と同じ（他のサブテーマが無いため）

４．研究開発内容

研究開発の詳細な個別内容および研究計画・実施線表は「**II−３．研究開発内容**」図1.2に掲載した。

令和元年度は「全体目標」に示した数値目標（数十cm以上の長さの使用済みワイヤーハーネス細線に対し、塩ビ被覆材の剥離率100%、塩ビ被覆材および銅線の回収率100%、回収する銅線は伸銅相当品位、フタル酸エステル可塑剤の回収率100%）を達成すべく、実際の使用済みWH試料入手、湿式ミルに対応可能な小型ボールミルの作製、塩ビ樹脂・可塑剤・溶媒の溶解度パラメータ推算、WHケーブル膨潤挙動の解明、剥離条件の最適化および剥離原理解明、を当初計画通りに実施した。これらの検討は数値目標達成だけではなく、有機溶媒による塩ビ被覆材の膨潤現象およびミル時の剥離現象の学術的理解にも大きく貢献した。更に、申請者保有のベンチスケールミルを改造することで、年間500 kg程度の細線処理可能かつ剥離試験中のモーター消費電力および反応器内圧力・温度のモニタリングを可能とするベンチスケールリアクターを開発した。これらの当初研究計画が想定以上に順調に進んだこと、更には、プログラムオフィサー（PO）およびアドバイザー（AD）の先生方との議論から、よりプロセスを改善できる可能性が見出された。そこで、追加検討として、ケーブルを膨潤処理した後に乾式ミルにより剥離する２ステッププロセス、ボールではなくロッドミル、および膨潤溶媒の再生および膨潤溶媒からの可塑剤回収、を検討した。

令和２年度は、当初計画通り、開発したベンチスケールリアクターを用いた湿式ボールミル試験、スケールアップ試験による課題抽出、回収塩ビ被覆材および可塑剤の品質分析、回収塩ビ・可塑剤の品質分析およびリサイクル性評価を行った。研究協力者である三菱マテリアル様の協力も得て、ベンチスケールリアクターで回収した銅線の品位やリサイクル性に関する評価も実施した。追加検討として、ベンチスケールにおける２ステッププロセスおよびロッドミルプロセスの検討、更に関連業界へのヒアリングおよび意見交換を通じた本技術の評価ならびにネットワーク形成を行った。

令和３年度は、「全体目標」に示した数値目標（数十cm以上の長さの使用済みワイヤーハーネス細線に対し、塩ビ被覆材の剥離率100%、塩ビ被覆材および銅線の回収率100%、回収する銅線は伸銅相当品位、フタル酸エステル可塑剤の回収率100%）を、ベンチスケールで達成すべくスケールアップ試験を実施した。また、中間評価で頂戴した委員コメントも踏まえ、WHに付随する細線以外の部品に対する前処理法や経済性・安全性評価、ADからのアドバイスを受け、追加検討として温度変化を考慮したHSP評価およびスケールアップ化に向けた数値計算も行った。

５．研究成果

５－１．成果の概要

被覆樹脂・可塑剤・溶媒の溶解度パラメータ推算、WHケーブル膨潤および可塑剤抽出挙動の解明[7,8]

（*Sci. Rep.*, 10, 10754 (2020)として論文発表および特開2021-100394として出願）

まずは、被覆樹脂の膨潤およびフタル酸エステル可塑剤の抽出に及ぼす有機溶媒種の効果を定量的に評価するため、被覆樹脂（PVC）、可塑剤（diisononyl phthalate (DINP)）、種々溶媒のハンセン溶解度パラメータ（Hansen Solubility Parameter: HSP、δ_d:分散力項、δ_p：極性項、δ_h：水素結合項）を整理した。溶媒-PVC間のHSP距離（R_a [S-PVC]）および溶媒-DINP間のHSP距離（R_a [S-DINP]）を式(1)に基づいて計算し、図1.3にまとめた。

$$R_a = \sqrt{4\left(\delta_{d,\,solvent} - \delta_{d,\,PVC\ or\ DINP}\right)^2 + \left(\delta_{p,\,solvent} - \delta_{p,\,PVC\ or\ DINP}\right)^2 + \left(\delta_{h,\,solvent} - \delta_{h,\,PVC\ or\ DINP}\right)^2} \qquad (1)$$

図1.3に示した溶媒を用いたWHケーブルの膨潤試験を実施し、塩ビ被覆材の膨潤挙動、膨潤時のDINP抽出挙動、およびそれらとR_aの関係性について検討を行った。使用済み自動車２台からWHを調達し、前処理としてコネクタ、結束バンド、およびテープ類を除去した。ケーブル径は1.0 mmφ、1.2 mmφ、および2.0 mmφの3種類に分類され、それぞれのケーブルの重量割合は、それぞれ15 wt%、70 wt%、および15 wt%であった。これらケーブル10本を各溶媒100 mL（18 °C）に所定時間浸漬し、浸漬後のケーブル１本ずつの体積を電子比重計により測定した。各ケーブル被覆材の膨潤率（R_{swel}）は、膨潤前の体積V_0 [mL]および膨潤後の体積V [mL]を用いて式(2)により計算した。仕込んだ10本のケーブルの膨潤率から平均値および標準偏差を算出し、表1.2にその結果をまとめた。

$$R_{swel} = \frac{V}{V_0} \qquad (2)$$

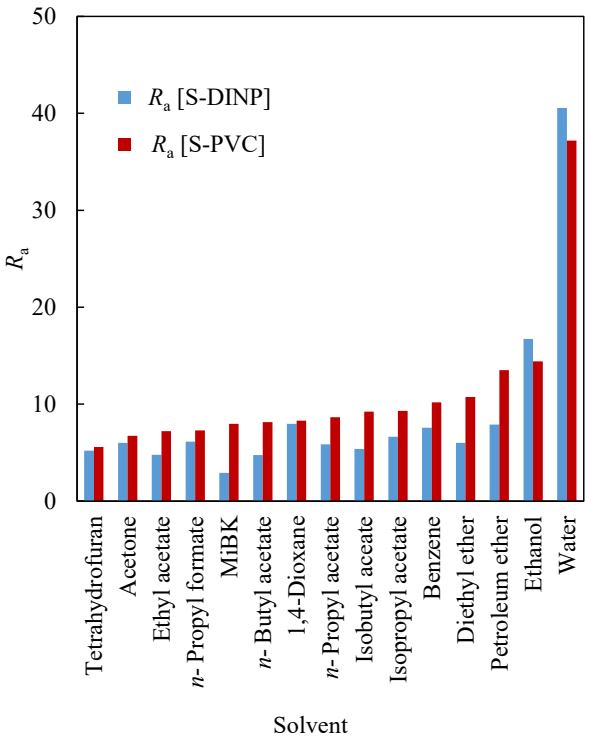


図1.3　溶媒-PVC間のHSP距離（R_a[S-PVC]）および溶媒-DINP間のHSP距離（R_a[S-DINP]）

表1.2　各溶媒を用いた際の塩ビ被覆材膨潤率（R_{swel}）の経時変化

Solvent	Volumetric swelling ratio (R_{swel}) [–]			
	20 min	40 min	60 min	80 min
THF	Dissolution			
Acetone	1.9 ± 0.1[a]	2.4 ± 0.0	2.9 ± 0.0	3.0 ± 0.0
Ethyl acetate	1.7 ± 0.1	1.9 ± 0.1	2.1 ± 0.1	2.5 ± 0.0
n-Propyl formate	2.3 ± 0.1	2.8 ± 0.0	2.9 ± 0.1	3.0 ± 0.0
MiBK	Partial dissolution			
n-Butyl acetate	2.4 ± 0.0	3.1 ± 0.0	3.4 ± 0.1	3.5 ± 0.1
1,4-Dioxane	2.2 ± 0.0	2.9 ± 0.0	3.3 ± 0.0	3.3 ± 0.0
n-Propyl acetate	2.8 ± 0.0	3.3 ± 0.0	3.3 ± 0.0	3.3 ± 0.1
Isobutyl acetate	2.1 ± 0.0	2.3 ± 0.1	2.5 ± 0.1	2.5 ± 0.1
Isopropyl acetate	1.9 ± 0.1	2.1 ± 0.0	2.2 ± 0.1	2.2 ± 0.1
Benzene	1.1 ± 0.0	1.2 ± 0.0	1.2 ± 0.0	1.3 ± 0.0
Diethyl ether	0.9 ± 0.0	0.9 ± 0.0	0.9 ± 0.1	0.9 ± 0.0
Petroleum ether	1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0	0.9 ± 0.0
Ethanol	1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0
Water	1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0

[a]Standard deviation determined from ten results of 10 experiments.

結論から言うと、膨潤率が3を超える溶媒を用いたボールミル剥離試験において、効率的に被覆材と銅線が剥離された。本手法に適する溶媒、つまり、被覆樹脂を溶解せずかつ高い膨潤率を示す溶媒は、前項のHSP距離R_a[S-PVC]（図1.3）の結果も総合すると、R_a [S-PVC] = 6～9程度の溶媒であることが明らかとなった。例外的に、MiBKのようにR_a [S-PVC]が6～9の範囲に入っていても本手法の膨潤溶媒として適さないものも存在するが、多種多様なHSP値が既知の溶媒の中から、本手法に適する溶媒を予めスクリーニングするためには、「溶媒とPVC樹脂のHSP距離が6～9程度の溶媒が最適」、という膨潤溶媒選定の指針を見出すことに成功した。膨潤率R_{swel}が3より大きかったacetone、*n*-propyl formate、*n*-butyl acetate、1,4-dioxaneにおいて、振盪無および有において、DINP抽出率はそれぞれ50%以上および95%以上となった。よって、WHケーブルを良く膨潤する溶媒はDINPの抽出にも適していることが明らかとなり、WHケーブルの膨潤率、DINP抽出率、溶媒の安全性、汎用性、価格等の様々観点から、本研究では最適溶媒としてacetoneおよび*n*-butyl acetateを選択した。以降の検討ではacetone、*n*-butyl acetate、および比較のために膨潤率が少々劣るethyl acetateを用いて剥離試験を行った。

<u>剥離条件の最適化および剥離原理解明[9,10)]</u>

（*J. Mater. Cycles Waste Manag.,* 23, 461 (2021) として論文発表および特開2021-100394として出願）

湿式ボールミル試験の実施にあたり、耐有機溶媒性のステンレス製小型ボールミル（内径：160 mm、長さ160 mm）を作製した。前項までの検討により、ケーブル膨潤かつDINP抽出に最適な溶媒としてacetoneおよび*n*-butyl acetateを、比較用溶媒としてethyl acetateを選択した。これら溶媒を用いて、湿式ボールミル剥離法（WHケーブル、溶媒、およびボール、を同時に仕込み、膨潤と剥離を同時に実施する手法：以降「１ステッププロセス」と定義）の検討を行った。

剥離試験に用いたWHケーブルは、実際のWHケーブルの重量分布（1.0 mmφ：15 wt%、1.2 mmφ：70 wt%、および2.0 mmφ：15 wt%）に基づいて混合した12.8 gとし、剥離試験に供するケーブルの長

さを5 cm、10 cm、および20 cmとした。ボールには、15 mmφまたは20 mmφの炭化タングステン（WC）球20個を用い、全ての剥離試験において溶媒量は100 mLに統一した。ボールミルの回転速度は、同径の反応器および同ボールを用いた既往の乾式ボールミル試験[3]において、剥離結果が最適だった45 rpmとした。被覆樹脂および銅線の剥離率（Y_{sep} [%]）は、剥離試験後のWHケーブル総重量$m_{cable,\ total}$ [g]および剥離した被覆樹脂および銅線の総重量$m_{cable,\ sep}$ [g]をもとに式(4)により計算した。

$$Y_{sep} = \frac{m_{cable,\ sep}}{m_{cable,\ total}} \times 100 \qquad (4)$$

長さの異なるWHケーブルに対し、acetone、*n*-butyl acetate、およびethyl acetateを溶媒に用いた１ステッププロセスの剥離試験結果を図1.6に示す。ケーブル長が5 cmの場合（図1.6(a)）、いずれの溶媒を用いても60 min以内に完全剥離し、膨潤性能に優れるacetoneおよび*n*-butyl acetateを用いることで、ethyl acetateよりも剥離完了時間が15～20 min短縮された。より長い10 cmケーブルの場合、膨潤が不十分であったethyl acetateでは、80 minミル試験に供しても剥離は完了しなかった（図1.6(b)）。一方、acetoneおよび*n*-butyl acetateを用いた場合には5 cmケーブルと同等の所要時間で完全剥離した。さらに、ケーブル長が20 cmになってもacetoneおよび*n*-butyl acetateは5 cmおよび10 cmケーブル同等の所要時間で完全剥離でき、一方でethyl acetateの剥離率は更に低下した（図1.6 (c)）。これより、溶媒の膨潤能力が剥離効率に極めて重要であり、十分に膨潤する溶媒を用いればケーブル長によらず効率的に被覆樹脂を剥離できることが示された。剥離試験結果（図1.6）および膨潤試験結果（表1.2）より、長ケーブルを効率的に剥離するためには膨潤率R_{swel}が3以上必要であることも明らかとなった。剥離試験後の試料写真を図1.7に示す。Acetoneおよび*n*-butyl acetateを使用した場合、塩ビ被覆材はきれいに銅線から剥離しており、一方でethyl acetateを使用した場合には、銅線に塩ビ被覆材の多くが残ったままとなっている。

ケーブル長20 cmの湿式ボールミル試験中におけるDINP抽出率（Y_{ext}）の経時変化を調査し、その結果を同グラフの第二縦軸および破線で示す（図1.6(c)）。いずれの溶媒を用いた場合でも、湿式ボールミル中にDINP抽出が100%完了しており、これは前項で検討した振とう動作を加えたDINP抽出よりも高効率であった。これは、ボールミル中に塩ビ被覆材が徐々に剥離・裁断されることで溶媒との接触面積が向上したためと考えられる。

以上より、当初計画の小型ボールミルを用いた湿式ボールミル法（１ステッププロセス）により、数十cm以上の長さのWH細線に対し、塩ビ被覆材の剥離率100%、塩ビ被覆材および銅線の回収率100%、およびフタル酸エステル可塑剤の回収率100%、を１時間以内に達成することに成功した。

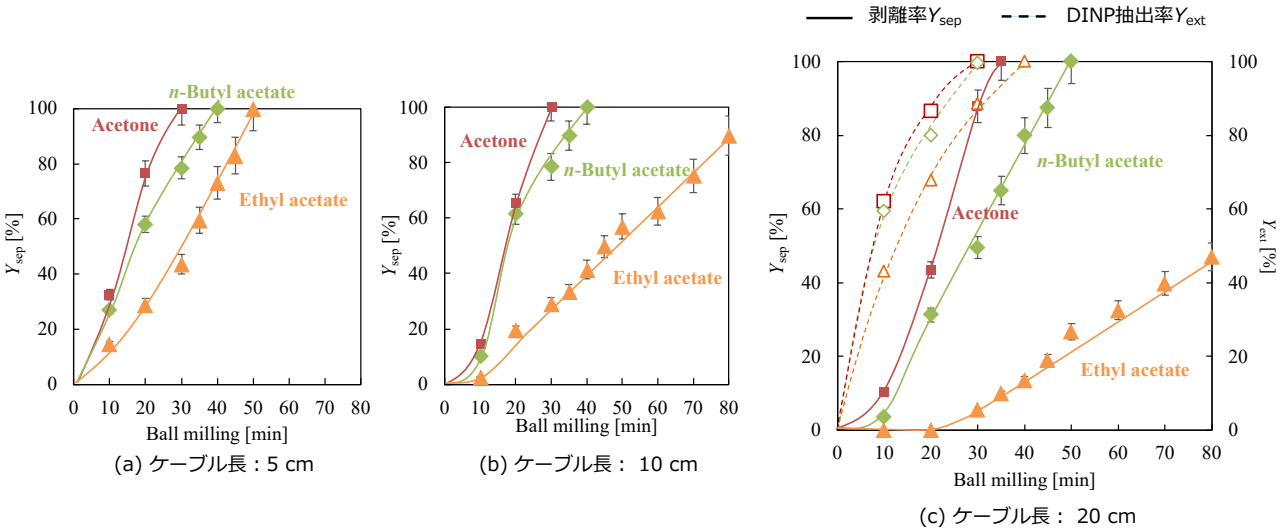
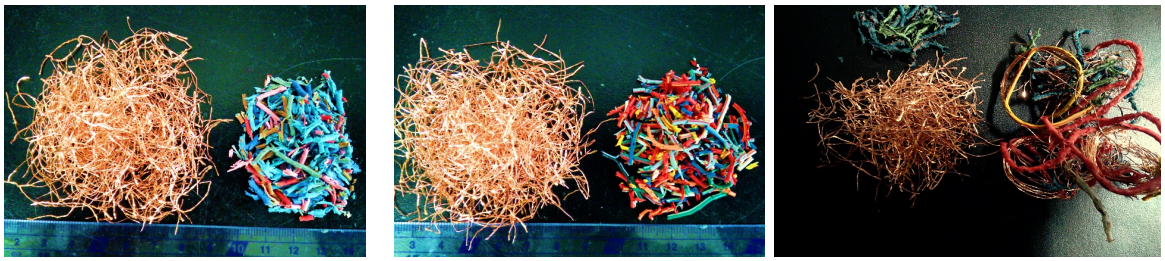


図1.6　Acetone、*n*-butyl acetate、およびethyl acetateを溶媒に用いた１ステッププロセス剥離結果：ケーブル長(a) 5 cm、(b) 10 cm、および(c) 20 cm



(a) Acetone　(b) *n*-Butyl acetate　(c) Ethyl acetate

図1.7　20 cmケーブルの剥離試験後写真：(a) Acetone使用 完全剥離後、(b) *n*-butyl acetate使用 完全剥離後、および(c) ethyl acetate 80 min剥離試験後

（追加検討）２ステッププロセスの検討[7,8]、ロッドミルプロセスの検討[10]

（*Sci. Rep.*, 10, 10754 (2020)および*React. Chem. Eng.*, 5, 1805 (2020)として論文発表、特開2021-100394として出願）

AD会合の議論を通じて、事前に膨潤処理を施し、膨潤したWHケーブルを乾式ボールミルにより剥離する、２ステッププロセスの提案がなされた。詳細は「**Ⅱ．成果の詳細**」に示すが、２ステッププロセスにおいても、acetoneおよび*n*-butyl acetateにより事前に膨潤処理した場合、剥離率Y_{sep}は60 min以内に100%に達した。これより、２ステッププロセスにすることで、１ステッププロセス最大の課題であった、剥離試験後に溶媒、剥離した被覆材、および銅線の分離が煩雑であった点を、克服できる事が確認された。ハンドリングを考えた場合、膨潤処理（ケーブルを有機溶媒に浸しておくだけ）は労力とならない。一例として、*n*-Butyl acetate膨潤後の乾式ボールミル剥離にて得られた試料写真および回収銅線の長さ分布を図1.10に示す。80%以上の銅線が長さ10 cm以上で回収されたが、一部の銅線は1 cm以下の非常に短い銅線に裁断されることが確認された。銅線のリサイクルにおけるハンドリング性を考慮すると、銅線は可能な限り長い程望ましい。ボールミル剥離においては、塩ビ被覆材剥離に必要なボール衝撃力を保つために比較的速い回転速度（45 rpm）が必要であること、ボールと銅線の高い接触頻度により細く脆い銅線が短く裁断されてしまうことがボールミル法の課題として確認された。

n-Butyl acetate

試料：膨潤済20 cmケーブル
ミル：20 mmΦ球×20、45 rpm、55 min
剥離率100%時

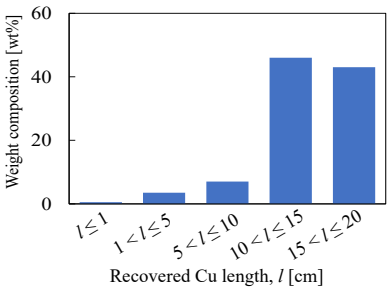


図0.1　*n*-Butyl acetate膨潤後の乾式ボールミル剥離にて得られた試料写真および回収銅線の長さ分布

そこで、ボールミル（WC球@20 mmφ：62 g/球）からロッドミル（ステンレスロッド@15 mmφ×125 mm：177 g/棒）に変更することで、重さのあるロッドで衝撃力を向上させた分ミルの回転速度を落とすことが可能であると考えた。詳細は「**Ⅱ．成果の詳細**」に示すが、ロッドミルの回転速度はボールミル回転速度の1/3である15 rpmにおいて最も剥離効果が高いことを確認し、かつ45 minで完全剥離することが明らかとなった。２ステップボールミルで回収した銅線と比較し、15 cmより長い銅線割合が大きく向上し、かつ1 cm以下に裁断された細かい銅線が確認されなかったことから、ロッドミルの有効性が確認された。

ベンチスケールリアクター開発およびWHの前処理検討[11)]

(*J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 24, 12 (2022)に論文発表)

先述の小型ボールミルの約10倍の体積を持つベンチスケールリアクター（SUS316製、内径260 mmφ、容器長さ 600 mm、内容積32 L）を作製した。反応容器内の温度変化や圧力変化をリアルタイム測定できる仕様としており、かつ将来的な環境影響や経済性評価に向けて、モーター消費電力のモニタリングも可能とした。

実際のWHには図1.13(a)に示す様々な部品が組み合わされている。大型化によりこれら部品が付いたままの使用済みWHを直接処理可能となったため、それらを取り除く前処理の必要性に関して検討を行った。これら部品を構成する主な樹脂種を、熱分解-ガスクロマトグラフィー/質量分析法により調査したところ、端子ボックス筐体はポリプロピレン（PP）、コネクタはポリブチレンテレフタレート、グロメットはエチレンプロピレンゴム、結束バンドはナイロン、硬質ケーブルカバーはPP、結束テープおよび軟質ケーブルカバーはPVCであることが明らかとなった。更に、各部品を*n*-butyl acetateによる膨潤試験に供したところ、結束テープおよび軟質ケーブルカバーはPVC製であるため細線と同様に*n*-butyl acetateに良く膨潤し（細線と同等の膨潤率3.5）、それ以外の部品は膨潤しないことを確認した。

使用済みWH（図1.13(b)）を*n*-butyl acetateにより事前膨潤させ、ベンチスケールリアクターを用いたボールミル法により剥離処理した結果を図1.13(c)に示す。一部剥離されていない塩ビ被覆材が確認されたが、テープ類やケーブルカバーが巻かれた状態のままでも、部品・細線諸共破砕が可能であることが確認された。結束テープや軟質カバーは膨潤したことにより脆化し、その他硬質材料は、軟質材料よりも柔軟性が無いため物理的衝撃によって破砕されやすかったと考えられる。

塩ビの材料リサイクルを想定した場合、塩ビを主成分とする被覆樹脂と部品に由来する種々の樹脂が剥離後に混合することは、リサイクル材としての品位を損ねるため、事前にこれら部品を除去した上で塩ビ被覆材を剥離した方が有効であると考えられる。一方で、これらの樹脂をケミカルリサイクルに供する場合、例えば熱分解法による化学原料化を想定した場合、端子ボックスや硬質カバー等のPPは優れた炭化水素原料となるため、あえて事前除去する必要は無いと考えられる。本研究開発では、塩ビ被覆材の材料リサイクルの可能性を念頭に置いて検討を進めることとし、以降のベンチスケール試験では、これら部品類を予め除去した細線を試料として検討を行った。

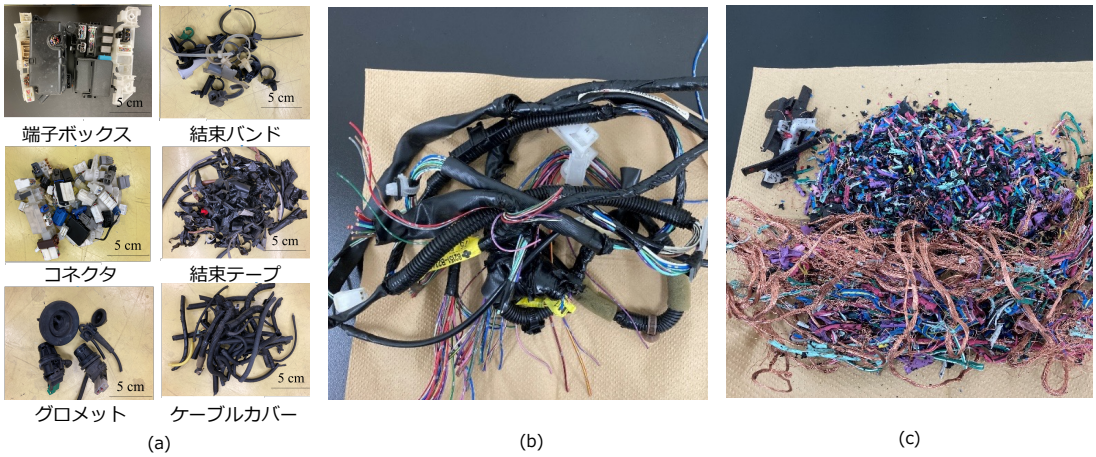


図1.13 (a)使用済みWHから回収した細線以外の部品、(b) 2ステップボールミル剥離試験に供したWH試料、(c)(b)剥離試験後の試料

ベンチスケールリアクターによる湿式剥離試験[11)] (追加検討：２ステップ法、ロッドミル法、数値計算含む)

(*J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 24, 12 (2022)に論文発表)

ベンチスケールリアクターを用いて、当初計画の１ステップボールミルのみならず、１ステップロッドミル、２ステップボールミル、および２ステップロッドミルも追加で検討を行った。これに伴い、小型ミルからベンチスケールへのスケールアップに伴う剥離試験結果の相違についても検討した。本報告

書では、まず、小型ミルにおいて最も効果的だった２ステップロッドミル法をベンチスケールリアクターで実施した結果を一例として示す。ベンチスケールにスケールアップしたことにより、処理するケーブル長さを150 cmとし、かつ試料充填量を5～15倍に増やして検討した結果を図1.15に示す。仕込量５倍の64 gのケーブルを*n*-butyl acetateにより膨潤させた場合、ケーブル長さを150 cmまで長くしても100%の剥離率が達成できることを確認し、スケールアップすることによる長ケーブル処理が可能となるメリットも明らかとなった。

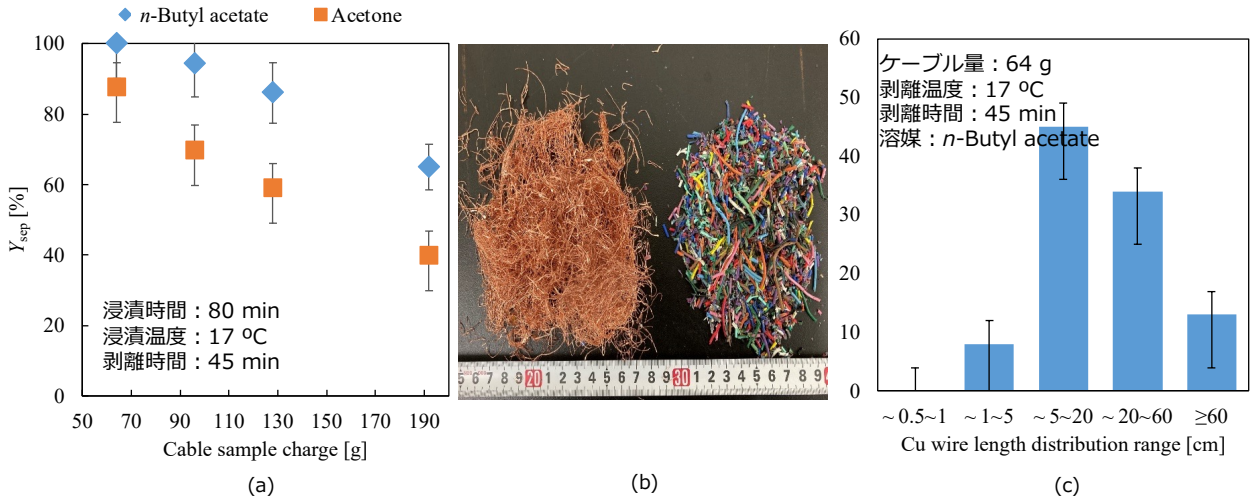


図1.15 ベンチスケールリアクターによる２ステップロッドミル剥離試験結果：(a)試料仕込量と剥離率の影響、(b)剥離後写真、(c)回収銅線の長さ分布

一方で、仕込量の増大に伴い、剥離率が低下することを確認した。これは、仕込量を増やすことで長ケーブル同士が絡まり合い、未剥離のケーブルが銅線に覆われて剥離できないことが原因であった（図1.16(a)(b)）。また、回収銅線の写真および長さ分布（図1.15(b)(c)）から、ベンチスケールリアクターを用いたロッドミル剥離においては、衝撃力が大き過ぎて銅線が過破砕されることも明らかとなった。このような状況を踏まえ、ケーブル同士が絡まらずに剥離できる条件を探索した。本研究開発では、最終的に、10 cmにケーブルを裁断処理することでケーブル同士が絡まらず、かつ２ステップボールミル法（20 mmφSUS球使用、35 rpm）によって、１回の処理量を256 g（小型ミル処理量の約20倍）まで増大可能であることを確認した。剥離後の試料写真（図1.16(c)）からも確認できる通り、銅線の過破砕も防ぐことができている。ボールミル法とすることで、銅線の過破砕を防ぎつつボールによりケーブル同士をより分散させながら剥離できたことが、大幅な剥離効率の改善に繋がったと考えている。ケーブルを10 cm程度に粗裁断処理することは容易な前処理であり、かつ10 cm程度サイズを保持した被覆材と銅線であれば、剥離後の物理選別も既存の物理選別技術により容易に分離可能である。

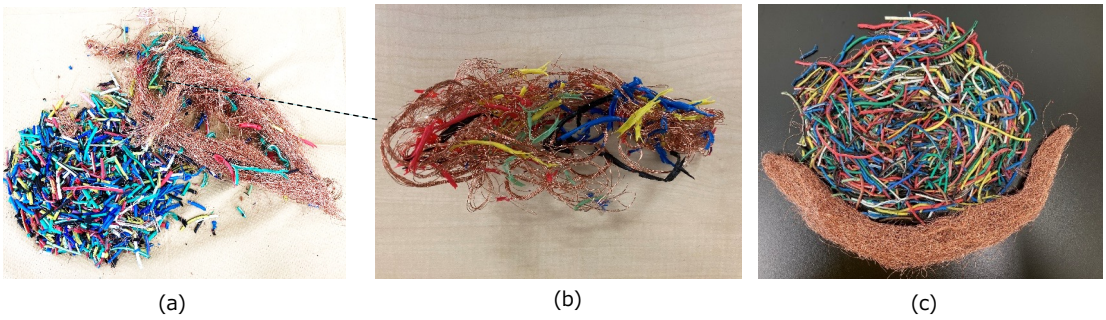


図1.16　(a)(b)長さ150 cmのケーブル192 gを２ステップロッドミル法により剥離した試料の写真、 (c)長さ10 cmのケーブル256 gを２ステップボールミル法により剥離した試料の写真

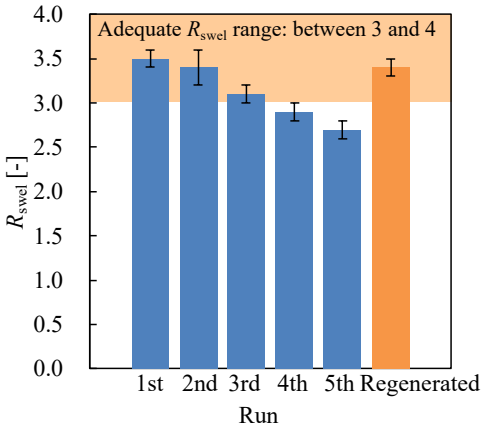
溶媒再生および可塑剤回収試験[11)]

(*J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 24, 12 (2022)に論文発表)

ベンチスケールリアクターを用いて、１ステッププロセスおよび２ステッププロセスを実施した際の溶媒回収率および可塑剤であるDINP回収率の評価を行った（図1.18(a)）。１ステップでも２ステップでも、温度を問わず、溶媒回収率はacetoneおよび*n*-butyl acetateどちらの場合も90%以上であった。溶媒ロスは主に反応器開放から溶媒回収までの作業時間中における揮発分に相当するため、反応器を開放せずとも溶媒回収できる機械的仕組みを将来的に導入すれば、溶媒をほぼ全量回収できると考えられる。DINPは剥離手法・溶媒によらず全量回収できた。なお、塩ビ被覆材から抽出されたDINPは溶媒中に蓄積していくため、どこかのタイミングで溶媒再生およびDINPの回収が必要となる。そこで、WHケーブルの膨潤率R_{swel}に及ぼす膨潤溶媒の繰り返し利用の影響を*n*-butyl acetateを用いて検討した（図1.18(b)）。繰返し膨潤試験（12.8gのWHケーブルに対し100 mLの*n*-butyl acetate、膨潤時間各80 min）に供することで、溶媒中に抽出されたDINPが蓄積していき（0.8 g-DINP/step）、それに伴い膨潤率が徐々に低下することが明らかとなった。4回の連続使用により（*n*-butyl acetate中のDINP濃度が約4 wt%）、効果的な剥離率が得られるR_{swel} = 3を下回った。5回の膨潤試験に供した*n*-butyl acetateは、単蒸留（60 °C、39 hPa）により*n*-butyl acetateとDINPに分離し、再び膨潤試験に供したところ膨潤率は復活した。よって、*n*-butyl acetateは蓄積したDINPを分離回収することで何度でも膨潤溶媒としてリサイクル利用できることが明らかとなった。

試験方法	剥離温度	溶媒回収位置	溶媒回収率 [%]		DINP回収率 [%]	
			Acetone	*n*-Butyl acetate	Acetone	*n*-Butyl acetate
1ステップ ロッドミル	17 °C	反応器	85.9	86.5	99.1	98.9
		被覆材乾燥	10.4	10.8	—	—
		計	96.3	97.3	—	—
	35 °C	反応器	85.0	86.3	100.0	100.0
		被覆材乾燥	10.4	11.0	—	—
		計	95.4	97.3	—	—
試験方法	浸漬温度	溶媒回収位置	溶媒回収率 [%]		DINP回収率 [%]	
			Acetone	*n*-Butyl acetate	Acetone	*n*-Butyl acetate
2ステップ ロッドミル	17 °C	浸漬容器	89.9	90.0	99.6	98.8
		被覆材乾燥	2.5	5.8	—	—
		計	92.4	95.8	—	—
	35 °C	浸漬容器	88.7	89.3	100.0	100.0
		被覆材乾燥	3.2	5.5	—	—
		計	91.9	94.8	—	—

(a)



(b)

図1.18　(a)ベンチスケールリアクターを用いた剥離試験における溶媒およびDINPの回収率、(b) *n*-butyl acetateの繰返し使用および溶媒再生に伴う被覆材膨潤率の変化

【参考文献】2) 林浩志，髙橋憲史，吉岡敏明，熊谷将吾，亀田知人：「被覆電線の分離方法」、特許6832539号, 3) J. Xu, N. Tazawa, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: RSC Advances, 8, 6893 (2018), 4) J. Xu, J. Lu, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: *Waste Management*, 82, 220 (2018), 5) J. Xu, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: *Waste Management*, 89, 27 (2019), 6) J. Lu, J. Xu, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: *Waste Management*, 93, 54 (2019), 7) H. Kumar, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: Scientific Reports, 10, 10754 (2020), 8) 髙橋憲史、林浩志、吉岡敏明、熊谷将吾：「被覆電線の分離方法」、特願2019-231768、特開2021-100349, 9) H. Kumar, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: Journal of Material Cycles and Waste Management, 23, 461-469 (2021), 10) H. Kumar, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: Reaction Chemistry & Engineering, 5, 1805-1813 (2020), 11) H. Kumar, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: Journal of Material Cycles and Waste Management, 24, 12-23 (2022).

５－２．環境政策等への貢献

＜行政等が既に活用した成果＞

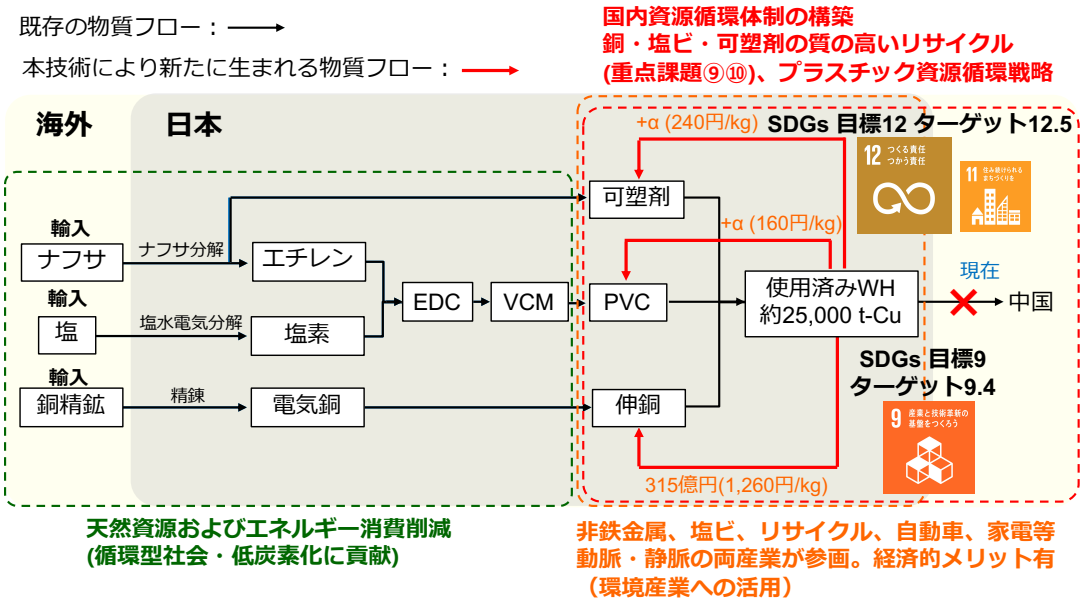
特に記載すべき事項はない。

＜行政等が活用することが見込まれる成果＞

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。しかし、使用済みWHの約９割は長期に渡り中国に輸出され、投資したエネルギーや資源は海外に流出していた。本研究は【申請時：重点課題⑨】として、使用済みWHの国内リサイクルを推進する技術開発および国産資源化に貢献する。更に、政府間パネル（IPCC）でも議論されているように二酸化炭素削減は急務の課題である。本研究開発により、国内に滞留する使用済みWHから伸銅相当品位の銅を直接回収することで、銅精錬に要するエネルギー消費および温室効果ガス削減に貢献する。

プラスチック資源循環戦略において、2035年までに使用済みプラスチックを100%リユース・リサイクル等により有効利用することをマイルストーンに掲げている。しかし、従来のWHのナゲット処理等では、被覆樹脂への細かな銅片混入を避けることが難しく、銅片が混入した被覆樹脂は材料リサイクルに適していない。よって、多くが直接埋立処分もしくは耐腐食性の焼却炉にて処理され、効果的な国内資源循環は実現していない。本研究開発は、銅線と被覆樹脂を粉砕しないため分離が容易であり、被覆樹脂の材料価値を高めることでリサイクル原料となる可能性が高い。塩ビの埋立および焼却量を削減することは被覆樹脂の処理に係る設備負荷を軽減する役割もある【申請時：重点課題⑩】。更に、塩ビ被覆材中に含有されるフタル酸エステル類（改正RoHS指令対象物質）は、塩ビ被覆材の資源循環の阻害要因となる可能性がある。本研究開発手法は、これらの抽出分離が可能であり、社会動向や塩ビ被覆材のリサイクル性に応じた適正な物質制御を考慮したプロセスを柔軟に設計可能である。

本技術は、電線、非鉄金属、リサイクル、自動車産業等における新しい環境・資源戦略技術としてWH廃線リサイクルを可能とするため、SDGs目標9及び12の達成にも貢献する技術である。また、使用済みWHから年間2.5万トンの電気銅相当の銅を回収できれば、315億円（銅建値126万円/トン: 令和4年3月平均値[12])の経済的価値が見込まれる。更に、これまで産業廃棄物として処理費用が発生していた塩ビ被覆材に、材料価値が付与されることで＋αの経済的効果も見込まれる（図0.2）。



（参考）日本電線工業会国内銅建値推移表：2022年3月平均値、樹脂、可塑剤販売価格：16514の化学商品(化学工業日報社)

図0.2　本研究開発の行政ニーズ、環境政策、および環境産業への貢献

【参考文献】12)日本電線工業会, 国内銅建値推移表

５－３．研究目標の達成状況

当初目標以上の長さである最長150 cmの使用済みWH細線に対して、ベンチスケールリアクターを用いて、当初研究目標通り、塩ビ被覆材の剥離率および回収率100%、伸銅相当品位の銅線回収率100%、フタル酸エステル可塑剤の回収率100%、を達成した。小型ミルからベンチスケールリアクターへスケールアップしたことで、本研究課題ではWH処理量を最大20倍まで増加することに成功し、処理量増大に伴う細線絡まり等の新しい課題抽出とその解決策、細線以外の付随部品の前処理検討、ボールやロッド挙動の数値計算、容器内温度・圧力およびモーター消費電力のモニタリングを実施したことで、今後の社会実装に向けたスケールアップ化の指針を見出すことができた。回収銅線および回収被覆樹脂の化学組成調査や関連企業・協会へのヒアリングを通じて、回収銅線受入先の候補が複数考えられること、被覆樹脂が材料リサイクルできる可能性が示唆された。

達成状況に関する特筆すべき点として、PO、AD、および中間評価における委員コメントを基に、当初研究実施計画に遅れをきたす事なく追加検討を実施したことが挙げられる。具体的には、２ステップ法およびロッドミル法を開発、溶媒再生、温度依存性を考慮したHSP評価、関連業界へのヒアリングを追加検討することができ、当初達成目標を上回る成果が得られた。

追加検討の成果も含め、特許を１件出願し、査読付論文を４報発表できたことから、３年間の本研究開発によって、湿式剥離法の学術的・技術的基盤を確立することができたと考えている。

６．研究成果の発表状況

６－１．査読付き論文

＜件数＞

４件

＜主な査読付き論文＞

1) H. Kumar, S. Kumagai*, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: Scientific Reports, 10, 10754 (2020) (IF: 4.380), Simultaneous recovery of high-purity Cu and poly(vinyl chloride) from waste wire harness via swelling followed by ball milling.
2) H. Kumar, S. Kumagai*, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: Reaction Chemistry & Engineering, 5, 1805-1813 (2020) (IF: 4.239), Highly efficient recovery of high-purity Cu, PVC, and phthalate plasticizer from waste wire harnesses through PVC swelling and rod milling.
3) H. Kumar, S. Kumagai*, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: Journal of Material Cycles and Waste Management, 23, 461-469 (2021) (IF: 2.863), One-pot wet ball-milling for waste wire-harness recycling.
4) H. Kumar, S. Kumagai*, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: Journal of Material Cycles and Waste Management, 24, 12-23 (2022) (IF: 2.863), Bench-scale PVC swelling and rod milling of waste wire harnesses for recovery of Cu, PVC, and plasticizers.

６－２．知的財産権

髙橋憲史、林浩志、吉岡敏明、熊谷将吾：「被覆電線の分離方法」、特願2019-231768、特開2021-100349、令和元年12月23日

６－３．その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	0件
その他誌上発表（査読なし）	4件
口頭発表（学会等）	12件
「国民との科学・技術対話」の実施	2件
マスコミ等への公表・報道等	0件
本研究に関連する受賞	1件

７．国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

８．研究者略歴

研究代表者

熊谷　将吾

東北大学工学部卒業、環境科学博士、現在、東北大学大学院環境科学研究科　助教

Ⅱ．成果の詳細

Ⅱ－１　サブテーマ１：使用済みワイヤーハーネスから高品位の銅および被覆樹脂を回収する高効率湿式ボールミル剥離法の開発

国立大学法人東北大学
　大学院環境科学研究科　先端環境創成学専攻　　熊谷　将吾
＜研究協力者＞　三菱マテリアル株式会社　中央研究所

［要旨］
「**I−１．はじめに**」にて述べた社会的背景を受け、使用済みWHを構成する細線（銅線が塩ビにより被覆された直径1 mm程度の電線）から、塩ビ被覆材および銅線の双方をリサイクル可能な品位で回収するための、塩ビ被覆材および銅線の高度な剥離技術の開発が喫緊の課題となっている。本研究開発では、有機溶媒による塩ビ被覆材膨潤（化学的アプローチ）およびボールミル（物理的アプローチ）を融合したハイブリッド手法「湿式ボールミル剥離法」を開発し、使用済みWHの高効率処理の実現を目的とした。更に、ラボスケールミルからベンチスケールミルへのスケールアップ試験を通じて、社会実装に向けたスケールアップ化の指針を見出し、併せて銅線および被覆樹脂の品質評価を実施することで、銅線および被覆樹脂双方のリサイクルポテンシャルを明らかにすることを目的とした。
当初目標以上の長さである最長150 cmの使用済みWH細線に対して、ベンチスケールリアクターを用いて、塩ビ被覆材の剥離率および回収率100%、伸銅相当品位の銅線回収率100%、フタル酸エステル可塑剤の回収率100%、を達成した。小型ミルからベンチスケールリアクターへスケールアップしたことで、本研究課題ではWH処理量を最大20倍まで増加することに成功した。処理量増大に伴う細線絡まり等の新しい課題抽出とその解決策、細線以外の付随部品の前処理検討、ボールやロッド挙動の数値計算、容器内温度・圧力およびモーター消費電力のモニタリングを実施したことで、今後の社会実装に向けたスケールアップ化の指針を見出した。回収銅線および回収被覆樹脂の化学組成調査や関連企業・協会へのヒアリングを通じて、回収銅線受入先の候補が複数考えられること、被覆樹脂が材料リサイクルできる可能性が示唆された。
更に、PO、AD、および中間評価における委員コメントを基に追加検討を実施した。具体的には、２ステップ法およびロッドミル法を開発、溶媒再生、温度依存性を考慮したHSP評価、関連業界へのヒアリングを追加検討することができ、当初達成目標を上回る成果が得られた。本研究開発にて、湿式剥離法の学術的・技術的基盤を確立することができた。

１．研究開発目的

2017～2018年度の環境研究総合推進費【3RF-1701】にて、高品位の銅線および塩ビ被覆材を回収することを目的に、直径3 mm以下の細線から被覆材および伸銅相当品位の銅を回収する二つのラボスケール剥離手法（ボールミル剥離法および膨潤剥離法）を開発した（図1.1(a)(b)）[1-5]。両手法共に、従来のナゲット処理よりも格段に高品位の塩ビ被覆材および伸銅相当の銅線回収を実現したが、ケーブルを3 cm以下に裁断する前処理および１時間程度の剥離処理時間を要していた。
そこで、本研究開発においては、上記両手法の長所を融合した「湿式ボールミル剥離法（図1.1(c)）」を開発し、使用済みWHの高効率処理を実現することを目的とした。具体的には、①有機溶媒による塩ビ被覆材膨潤、②可塑剤抽出、および③ボールミル剥離をワンポットで実施し、そのシナジー効果により剥離効果を高め、剥離時間短縮および長ケーブル処理の実現を目的とした。更に、ラボスケールミルからベンチスケールミルへのスケールアップ試験により、社会実装に向けたスケールアップ化の指針を見出し、併せて、銅線および被覆樹脂の品質評価を実施することで、銅線および被覆樹脂双方のリサイクルポテンシャルを明らかにすることを目的とした。

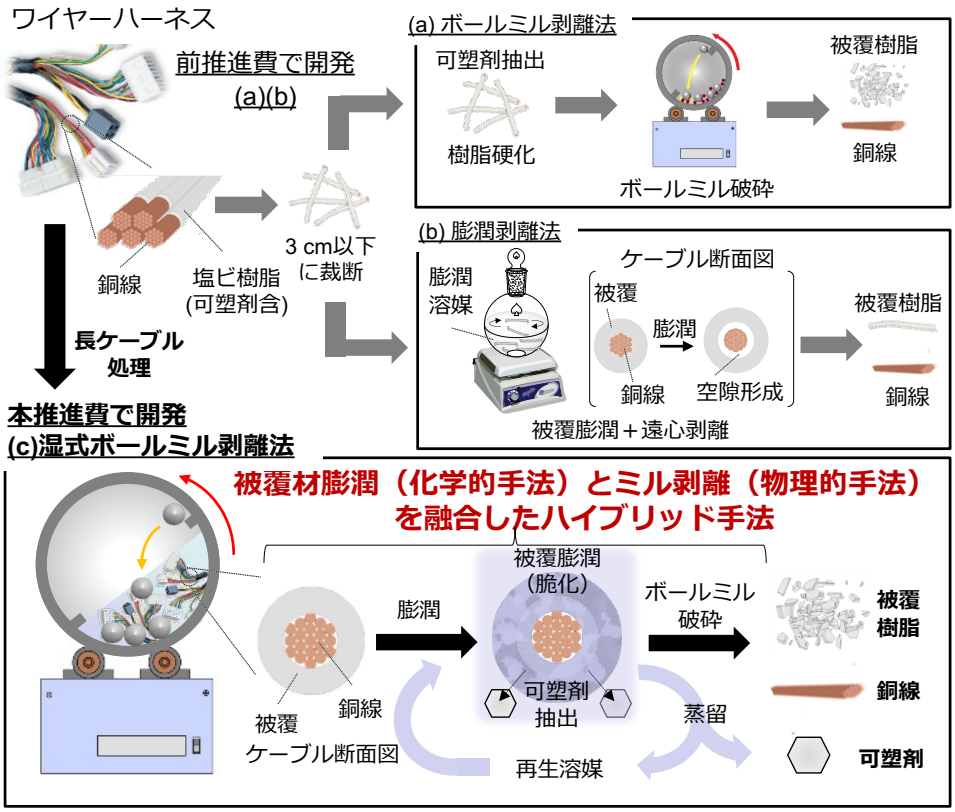


図1.1　前推進費【3RF-1701】で開発した(a)ボールミル剥離法および(b)膨潤剥離法、および(c)本推進費【3RF-1901】で開発した湿式ボールミル剥離法

２．研究目標

数十cm以上の長さの使用済みワイヤーハーネス細線に対し、塩ビ被覆材の剥離率100%、塩ビ被覆材および銅線の回収率100%、回収する銅線は伸銅相当品位、フタル酸エステル可塑剤の回収率100%、を可能とするベンチスケール湿式剥離法の開発を実現する。小型ミルからベンチスケールへのスケールアップ試験により、社会実装に向けたスケールアップ化の指針を見出す。併せて、銅線および被覆樹脂の品質評価を実施することで、銅線および被覆樹脂双方のリサイクルポテンシャルを明らかにする。

３．研究開発内容

研究計画書に記載した各年度の研究開発内容のまとめを以下に示す。これらの当初研究開発に追加して、プログラムオフィサー（PO）およびアドバイザー（AD）頂戴したアドバイス、更には中間評価における委員コメントを基に、太字で示した追加検討を実施し当初研究計画を上回る成果が得られた。当初研究計画に基づく計画線表および追加検討内容をまとめた線表を図1.2に示す。

<u>令和元年度</u>

- 溶媒充填可能なラボスケールボールミル反応器作製
- WHに用いられる被覆樹脂、可塑剤、および各種溶媒のHansen Solubility Parameter（HSP）推算
- 使用済みWHの被覆樹脂膨潤試験、可塑剤を良く抽出しかつ被覆樹脂を膨潤する溶媒の選定
- 数十cmの使用済みWH細線、選定溶媒、およびステンレス球を反応器に仕込んだ湿式ボールミル剥離試験（１ステッププロセス）。
- 被覆樹脂剥離率、被覆樹脂・銅の回収率、および可塑剤抽出に及ぼす各種試験条件の影響検討および本手法による剥離メカニズムの学術的解明。
- 使用済みWHを直接投入可能なベンチスケールリアクターを三菱マテリアル㈱と共に設計開発。
- **（追加検討）２ステップ（膨潤処理後に乾式ミル）プロセスの検討**

- **（追加検討）ロッドミルプロセスの検討**
- **（追加検討）可塑剤回収・溶媒再生検討**

令和２年度

- ベンチスケールリアクターを用いたWH未前処理物の直接剥離試験
- 樹脂被覆材の剥離効率、回収する樹脂・銅・可塑剤の品位、およびが溶媒再生に及ぼすWH付随物（端子コネクタ、結束バンド、粘着テープ、および汚れ等）の影響検討
- ベンチスケールリアクター試験で生じる使用済み溶媒の再生試験
- 被覆樹脂、銅線、溶媒、および可塑剤の品質評価。塩ビ被覆材の材料ポテンシャルを、塩ビ製品メーカーに物性評価依頼
- 回収銅の伸銅としての直接利用可能性を、研究協力者である三菱マテリアル㈱中央研究所に評価依頼
- **（追加検討）２ステッププロセスのベンチスケールリアクター試験（R3年度も継続）**
- **（追加検討）ロッドミルのベンチスケールリアクター試験（R3年度も継続）**
- **（追加検討）関連業界へのヒアリング調査・ネットワーク形成（R3年度も継続）**

令和３年度

- 使用済みWH処理に由来するコンタミの負の影響を改善するボールミル剥離条件を確立。一方、剥離条件の検討や最適化によっても、除去できないコンタミ（大型コネクタやひどい汚れ等）については、前処理により除去する等、本プロセスの適用範囲を明確にするための検討を実施。
- 剥離率、剥離時間、回収材収率・品位、環境負荷（エネルギー消費等）、および経済性が最大化される最適条件を決定。最適化に当たっては、将来的に更にスケールアップして社会実装することを想定し、上記の各評価項目に大きな影響を及ぼす操作因子を特定しながら進めていくことで、スケールアップ化の指針を構築。
- **（追加検討）温度変化を考慮したHSP評価**
- **（追加検討）スケールアップ化に向けた数値計算**

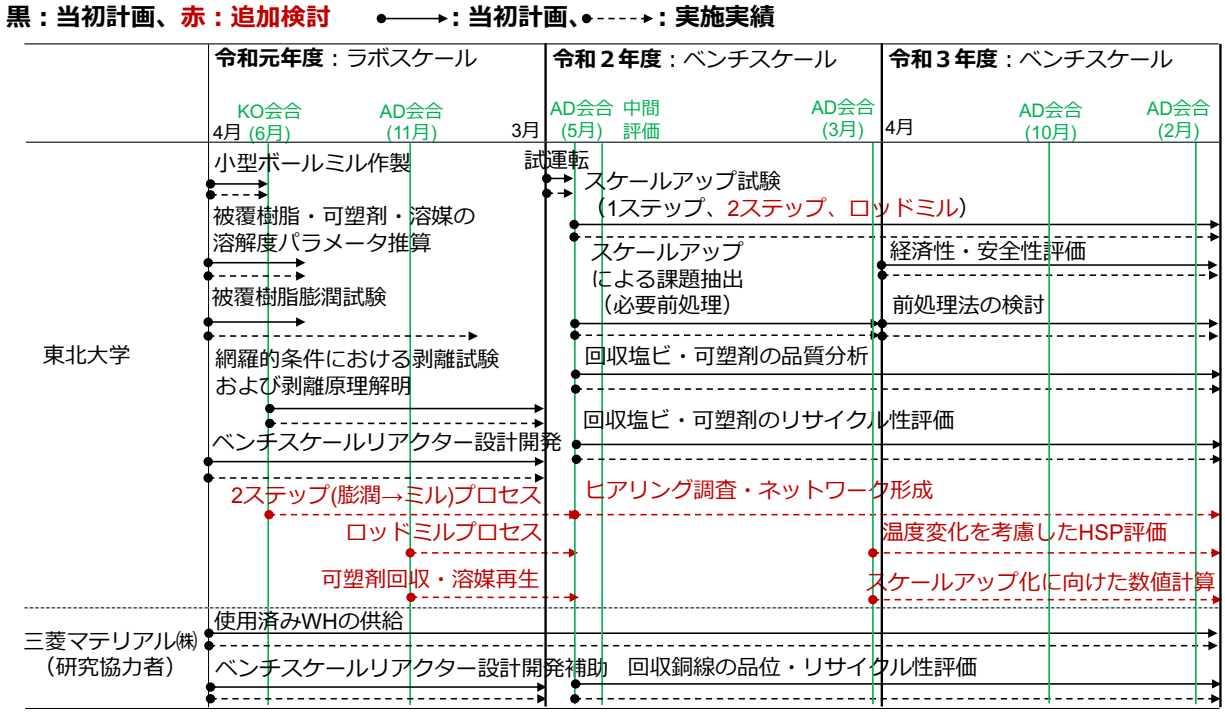


図1.2　当初研究計画、実施実績、および追加検討内容を表す線表

４．結果及び考察

被覆樹脂・可塑剤・溶媒の溶解度パラメータ推算[6,7] (*Sci. Rep.*, 10, 10754 (2020)、特開2021-100394)

被覆樹脂の膨潤およびフタル酸エステル可塑剤の抽出に及ぼす有機溶媒種の効果を定量的に評価するため、ハンセン溶解度パラメータ（Hansen Solubility Parameter: HSP）をHansen Solubility Parameter in Practice (HSPiP)データベースを基に整理した。被覆樹脂はPVC樹脂として評価し、今回用いたWHに含まれていたフタル酸エステル可塑剤はdiisononyl phthalate (DINP)であることを確認した（整理したHSP一覧表は*Sci. Rep.*, 10, 10754 (2020)に発表[6]）。

整理したHSPs（δ_d:分散力項、δ_p：極性項、δ_h：水素結合項）から、溶媒-PVC間のHSP距離（R_a [S-PVC]）および溶媒-DINP間のHSP距離（R_a [S-DINP]）を式(1)に基づいて計算し、図1.3にまとめた。一般的には、R_aの値が小さい溶媒ほどPVCまたはDINPを溶解する能力が高いと考えられるが、本研究開発における最適溶媒は「PVCを溶解することなく膨潤するに留め、かつDINPを溶解して抽出する溶媒」である。よって、次項において、図1.3に示した溶媒を用いたWHケーブルの膨潤試験を実施し、塩ビ被覆材の膨潤挙動、膨潤時のDINP抽出挙動、およびそれらとR_aの関係性について検討を行った。

$$R_a = \sqrt{4\left(\delta_{d,\,solvent} - \delta_{d,\,PVC\ or\ DINP}\right)^2 + \left(\delta_{p,\,solvent} - \delta_{p,\,PVC\ or\ DINP}\right)^2 + \left(\delta_{h,\,solvent} - \delta_{h,\,PVC\ or\ DINP}\right)^2} \qquad (1)$$

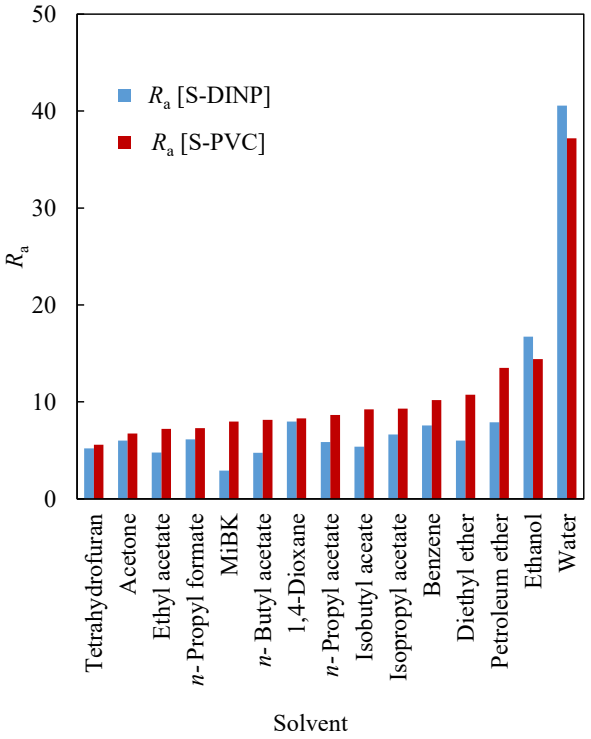


図1.3　溶媒-PVC間のHSP距離（R_a[S-PVC]）および溶媒-DINP間のHSP距離（R_a[S-DINP]）

WHケーブル膨潤および可塑剤抽出挙動の解明[6,7] (*Sci. Rep.*, 10, 10754 (2020)、特開2021-100394)

前項の各種溶媒を用いてWHケーブルの膨潤試験を実施した。使用済み自動車２台から調達したWHの写真を図1.4に示す。前処理としてコネクタ、結束バンド、およびテープ類を除去した。その後、細線を色および太さ別に分別したところ、今回調達したWHケーブルは10種類に分類可能であり、ケーブル径は1.0 mmφ、1.2 mmφ、および2.0 mmφの3種類に分類され、それぞれのケーブルの重量割合は、それぞれ15 wt%、70 wt%、および15 wt%であった。これら太さの異なる各ケーブルの化学組成分析を実施し表1.1にまとめた。表中の平均値（Avg.）はケーブル径ごとの重量割合に応じた相加平均値である。

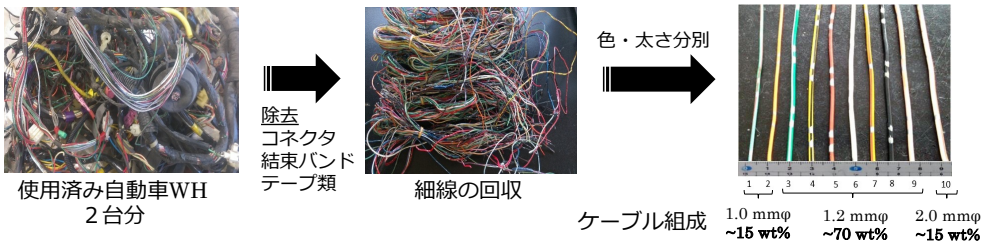


図1.4　調達した使用済みWHの前処理およびソーティング結果

表1.1　ケーブル径別の組成分析結果

Cable diameter [mm]	Thickness of PVC coating [mm]	Composition [wt%]						
		Cu	PVC coating	Avg. Cu[a]	Avg. PVC coating[a]	Composition of PVC coating[a]		
						PVC resin	DINP[c]	Insoluble components[b]
1.0	0.12	68.0	32.0					
1.2	0.24	70.6	29.4	71.1	28.9	71.9	21.4	6.7
2.0	0.25	79.1	20.9					

[a]Calculated by considering the cable distribution (70 wt% of 1.2-mm-diameter cables and 15 wt% of 1.0- and 2.0-mm-diameter cables.
[b]$CaCO_3$, TiO_2, etc. [c]Identified and quantified by ^{1}H-NMR

これら種類の異なるケーブル10本を各溶媒100 mL(18 °C)に所定時間浸漬し、浸漬後のケーブル１本ずつの体積を電子比重計により測定した。各ケーブル被覆材の膨潤率（R_{swel}）は、膨潤前の体積V_0 [mL]および膨潤後の体積V [mL]を用いて式(2)により計算した。仕込んだ10本のケーブルの膨潤率から平均値および標準偏差を算出し、表1.2にその結果をまとめた。

$$R_{swel} = \frac{V}{V_0} \qquad (2)$$

表1.2　各溶媒を用いた際の塩ビ被覆材膨潤率（R_{swel}）の経時変化

Solvent	Volumetric swelling ratio (R_{swel}) [–]			
	20 min	40 min	60 min	80 min
THF	Dissolution			
Acetone	1.9 ± 0.1[a]	2.4 ± 0.0	2.9 ± 0.0	3.0 ± 0.0
Ethyl acetate	1.7 ± 0.1	1.9 ± 0.1	2.1 ± 0.1	2.5 ± 0.0
n-Propyl formate	2.3 ± 0.1	2.8 ± 0.0	2.9 ± 0.1	3.0 ± 0.0
MiBK	Partial dissolution			
n-Butyl acetate	2.4 ± 0.0	3.1 ± 0.0	3.4 ± 0.1	3.5 ± 0.1
1,4-Dioxane	2.2 ± 0.0	2.9 ± 0.0	3.3 ± 0.0	3.3 ± 0.0
n-Propyl acetate	2.8 ± 0.0	3.3 ± 0.0	3.3 ± 0.0	3.3 ± 0.1
Isobutyl acetate	2.1 ± 0.0	2.3 ± 0.1	2.5 ± 0.1	2.5 ± 0.1
Isopropyl acetate	1.9 ± 0.1	2.1 ± 0.0	2.2 ± 0.1	2.2 ± 0.1
Benzene	1.1 ± 0.0	1.2 ± 0.0	1.2 ± 0.0	1.3 ± 0.0
Diethyl ether	0.9 ± 0.0	0.9 ± 0.0	0.9 ± 0.1	0.9 ± 0.0
Petroleum ether	1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0	0.9 ± 0.0
Ethanol	1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0
Water	1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0

[a]Standard deviation determined from ten results of 10 experiments.

THFおよびmethyl isobutyl ketone（MiBK）を用いた場合、被覆樹脂がそれぞれ完全溶解および部分溶解

したため、本手法には不適切であることが確認された。一方、acetone、*n*-propyl formate、*n*-butyl acetate、1,4-dioxane、および*n*-propyl acetateを用いた場合、80 min浸漬後の膨潤率が3を超える良好な結果を示した。結論から言うと、膨潤率が3を超える溶媒を用いたボールミル剥離試験において、優れた剥離性能が確認された。本手法に適する溶媒、つまり、被覆樹脂を溶解せずかつ高い膨潤率を示す溶媒は、前項のHSP距離R_a[S-PVC]（図1.3）の結果も総合すると、R_a [S-PVC] = 6～9程度の溶媒であることが明らかとなった。例外的に、MiBKのようにR_a [S-PVC]が6～9の範囲に入っていても本手法の膨潤溶媒として適さないものも存在するが、多種多様な、HSP値が既知の溶媒の中から、本手法に適する溶媒を予めスクリーニングするためには、「溶媒とPVC樹脂のHSP距離が6～9程度の溶媒が最適」、という膨潤溶媒選定の指針を見出すことに成功した。

合わせて、膨潤処理時のDINPの抽出率（Y_{ext}）を膨潤処理前のDINP重量$m_{DINP,0}$ [g]および膨潤処理後のDINP重量m_{DINP} [g]から式(3)により求めた。

$$Y_{ext} = \frac{m_{DINP}}{m_{DINP,0}} \times 100 \qquad (3)$$

図1.3に記載の溶媒に対するDINP抽出率を評価した（整理した抽出率一覧表は*Sci. Rep.*, 10, 10754 (2020)に発表[6]）。膨潤率R_{swel}が3より大きかったacetone、*n*-propyl formate、*n*-butyl acetate、1,4-dioxaneにおいて、振盪無および有において、DINP抽出率はそれぞれ50%以上および95%以上となった。よって、WHケーブルを良く膨潤する溶媒はDINPの抽出にも適していることが明らかとなり、WHケーブルの膨潤率、DINP抽出率、溶媒の安全性、汎用性、価格等の様々観点から、本研究では最適溶媒としてacetoneおよび*n*-butyl acetateを選択した。以降の検討ではacetone、*n*-butyl acetate、および比較のために膨潤率が少々劣るethyl acetateを用いて剥離試験を行った。

剥離条件の最適化および剥離原理解明[7,8] (*J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 23, 461 (2021)、特開2021-100394)

湿式ボールミル試験の実施にあたり、耐有機溶媒性のステンレス製小型ボールミル（内径：160 mm、長さ160 mm）を作製した（図1.5）。ボールミル容器は、ポットミル回転架台にて回転速度を制御しながら回転させることが可能である。前項までの検討により、ケーブル膨潤かつDINP抽出に最適な溶媒としてacetoneおよび*n*-butyl acetateを、比較用溶媒としてethyl acetateを選択した。これら溶媒を用いて、湿式ボールミル剥離法（WHケーブル、溶媒、およびボール、を同時に仕込み、膨潤と剥離を同時に実施する手法：以降「１ステッププロセス」と定義）の検討を行った。

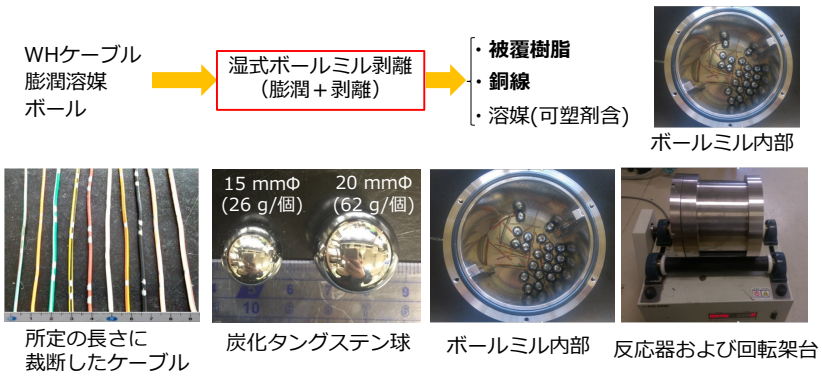


図1.5　１ステッププロセスのフローおよび小型ボールミル写真

剥離試験に用いたWHケーブルは、実際のWHケーブルの重量分布（1.0 mmφ：15 wt%、1.2 mmφ：70 wt%、および2.0 mmφ：15 wt%）に基づいて混合した12.8 gとし、剥離試験に供するケーブルの長さを5 cm、10 cm、および20 cmとした。ボールには、15 mmφまたは20 mmφの炭化タングステン（WC）球20個を用い、全ての剥離試験において溶媒量は100 mLに統一した。ボールミルの回転速度は、同径の反

応器および同ボールを用いた既往の乾式ボールミル試験[2)]において、剥離結果が最適だった45 rpmとした。被覆樹脂および銅線の剥離率（Y_{sep} [%]）は、剥離試験後のWHケーブル総重量$m_{cable,\ total}$ [g]および剥離した被覆樹脂および銅線の総重量$m_{cable,\ sep}$ [g]をもとに式(4)により計算した。

$$Y_{sep} = \frac{m_{cable,\ sep}}{m_{cable,\ total}} \times 100 \qquad (4)$$

長さの異なるWHケーブルに対し、acetone、*n*-butyl acetate、およびethyl acetateを溶媒に用いた１ステッププロセスの剥離試験結果を図1.6に示す。ケーブル長が5 cmの場合（図1.6(a)）、いずれの溶媒を用いても60 min以内に完全剥離し、膨潤性能に優れるacetoneおよび*n*-butyl acetateを用いることで、ethyl acetateよりも剥離完了時間が15～20 min短縮された。前推進費課題【3RF-1701】において、可塑剤抽出済の1 cmケーブルを完全剥離するのに50 minの時間を要していた[2)]。本成果は、より長い5 cmケーブルを短時間で完全剥離することに成功しており、剥離性能が劇的に向上したことは明らかである。より長い10 cmケーブルの場合、膨潤が不十分であったethyl acetateでは、80 minミル試験に供しても剥離は完了しなかった（図1.6(b)）。一方、acetoneおよび*n*-butyl acetateを用いた場合には5 cmケーブルと同等の所要時間で完全剥離した。さらに、ケーブル長が20 cmになってもacetoneおよび*n*-butyl acetateは5 cmおよび10 cmケーブル同等の所要時間で完全剥離でき、一方でethyl acetateの剥離率は更に低下した（図1.6(c)）。これらの成果より、溶媒の膨潤能力が剥離効率に極めて重要であり、十分に膨潤する溶媒を用いればケーブル長によらず効率的に被覆樹脂を剥離できることが示された。剥離試験結果（図1.6）および膨潤試験結果（表1.2）より、長ケーブルを効率的に剥離するためには膨潤率R_{swel}が3以上必要であることも明らかとなった。なお、溶媒を用いない乾式ボールミル条件において剥離率は0%であった。剥離試験後の試料写真を図1.7に示す。Acetoneおよび*n*-butyl acetateを使用した場合、塩ビ被覆材はきれいに銅線から剥離しており、一方でethyl acetateを使用した場合には、銅線に塩ビ被覆材の多くが残ったままとなっている。

ケーブル長20 cmの湿式ボールミル試験中におけるDINP抽出率（Y_{ext}）の経時変化を調査し、その結果を同グラフの第二縦軸および破線で示す（図1.6(c)）。いずれの溶媒を用いた場合でも、湿式ボールミル中にDINP抽出が100%完了しており、これは前項で検討した振とう動作を加えたDINP抽出よりも高効率であった。これは、ボールミル中に塩ビ被覆材が徐々に剥離・裁断されることで溶媒との接触面積が向上したためと考えられる。

以上より、当初計画の小型ボールミルを用いた湿式ボールミル法（１ステッププロセス）により、数十cm以上の長さのWH細線に対し、塩ビ被覆材の剥離率100%、塩ビ被覆材および銅線の回収率100%、およびフタル酸エステル可塑剤の回収率100%、を１時間以内に達成することに成功した。

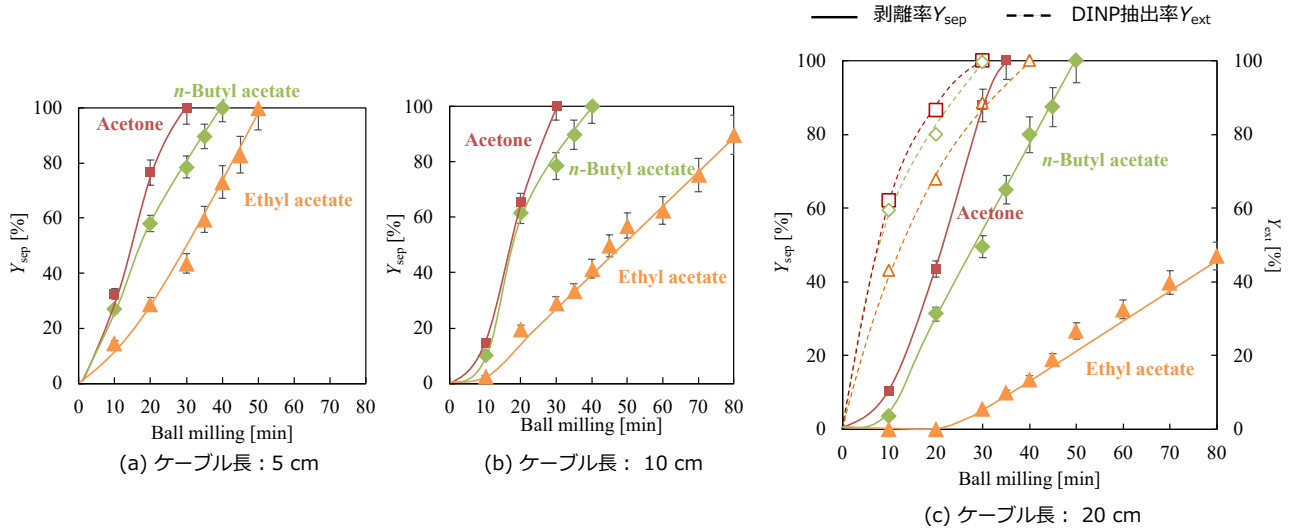
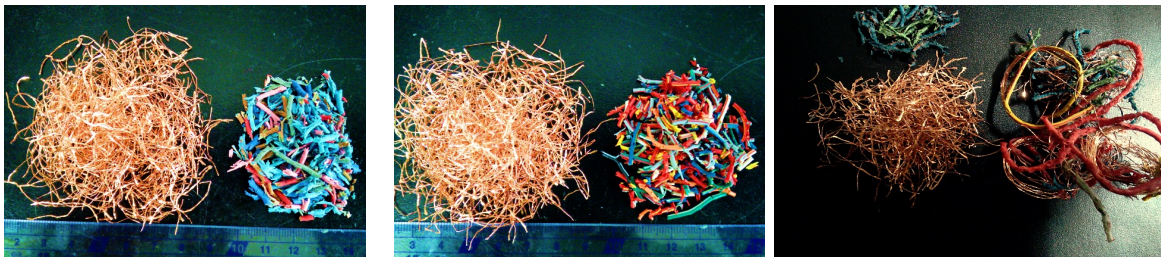


図1.6　Acetone、*n*-butyl acetate、およびethyl acetateを溶媒に用いた１ステッププロセス剥離結果：ケーブル長(a) 5 cm、(b) 10 cm、および(c) 20 cm



(a) Acetone　(b) *n*-Butyl acetate　(c) Ethyl acetate

図1.7　20 cmケーブルの剥離試験後写真：(a) Acetone使用 完全剥離後、(b) *n*-butyl acetate使用 完全剥離後、および(c) ethyl acetate 80 min剥離試験後

（追加検討）２ステッププロセスの検討[6,7] (*Sci. Rep.*, 10, 10754 (2020)、特開2021-100394)

AD会合の議論を通じて、事前に膨潤処理を施し、膨潤したWHケーブルを乾式ボールミルにより剥離する、２ステッププロセス（図1.8）の提案がなされた。１ステッププロセスは高効率で膨潤・剥離・可塑剤抽出を完了することができたが、湿式ボールミル試験中の有機溶媒漏洩対策が必要であること、剥離試験後に溶媒、剥離した被覆材、および銅線の分離が煩雑となる可能性が示唆された。ハンドリングを考えた場合、膨潤処理（ケーブルを有機溶媒に浸しておくだけ）は労力とならない、との意見から、事前に膨潤処理して乾式ボールミル剥離する２ステッププロセスの提案に至った。

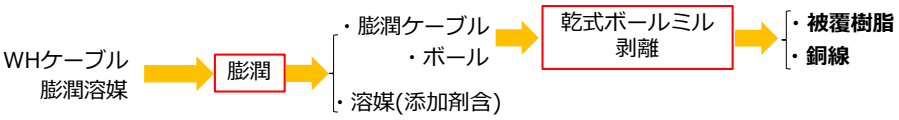
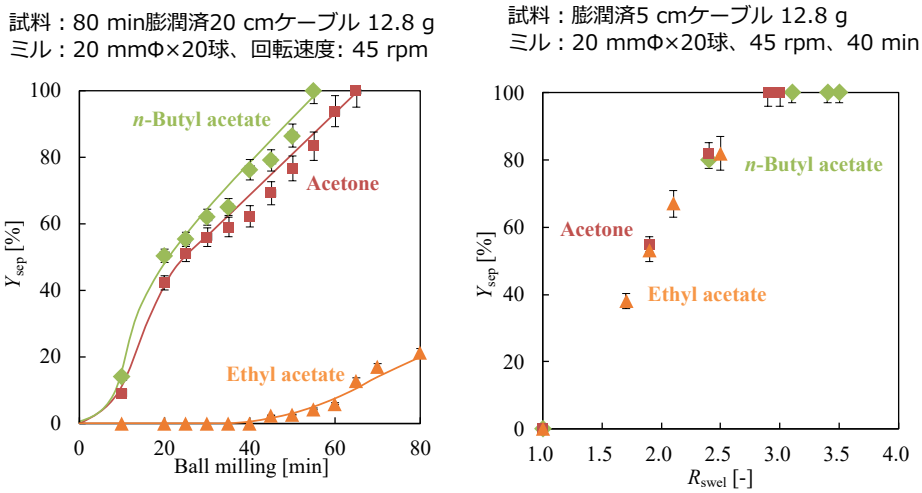


図1.8　２ステッププロセスのフロー

図1.9(a)に、acetone、*n*-butyl acetate、およびethyl acetateにより事前に80 min膨潤処理したWHケーブルを乾式ボールミル剥離した結果を示す。Acetoneおよび*n*-butyl acetateにより事前に膨潤処理した場合、剥離率Y_{sep}は60 min以内に100%に達した。Ethyl acetateにより事前膨潤したWHケーブルの剥離率は低く、２ステッププロセスにおいても高い膨潤率を示す溶媒を用いる必要性が明らかとなった。図1.9(b)は、acetone、*n*-butyl acetate、およびethyl acetateを用い、膨潤処理時間を変化させることで、様々な膨潤率R_{swel}からなる前処理WHケーブルを調製し、それらを同じミル条件で剥離して得たY_{sep} *vs* R_{swel}プロットである。剥離率は溶媒の種類によらず、膨潤率と高い相関関係にあることが明らかとなった。１ステッププロセスと同様、膨潤率が3以上となることで高い剥離率が達成されることも示された。



(a) 溶媒種の影響　(b) 膨潤率と剥離率の関係

図1.9　剥離率（Y_{sep}）に及ぼす(a)膨潤溶媒種の影響および(b)膨潤率（R_{swel}）と剥離率（Y_{sep}）の関係性

図1.9(a)の剥離試験後の試料写真および回収銅線の長さ分布を図1.10に示す。剥離に要した時間が短い程（*n*-butyl acetate<acetone<ethyl acetate）長い銅線を回収可能であることが明らかとなった。銅線のリサイクルにおけるハンドリング性を考慮すると、銅線は可能な限り長い程望ましく、短時間で剥離完了することによる銅線切断の帽子が有効であることが確認された。

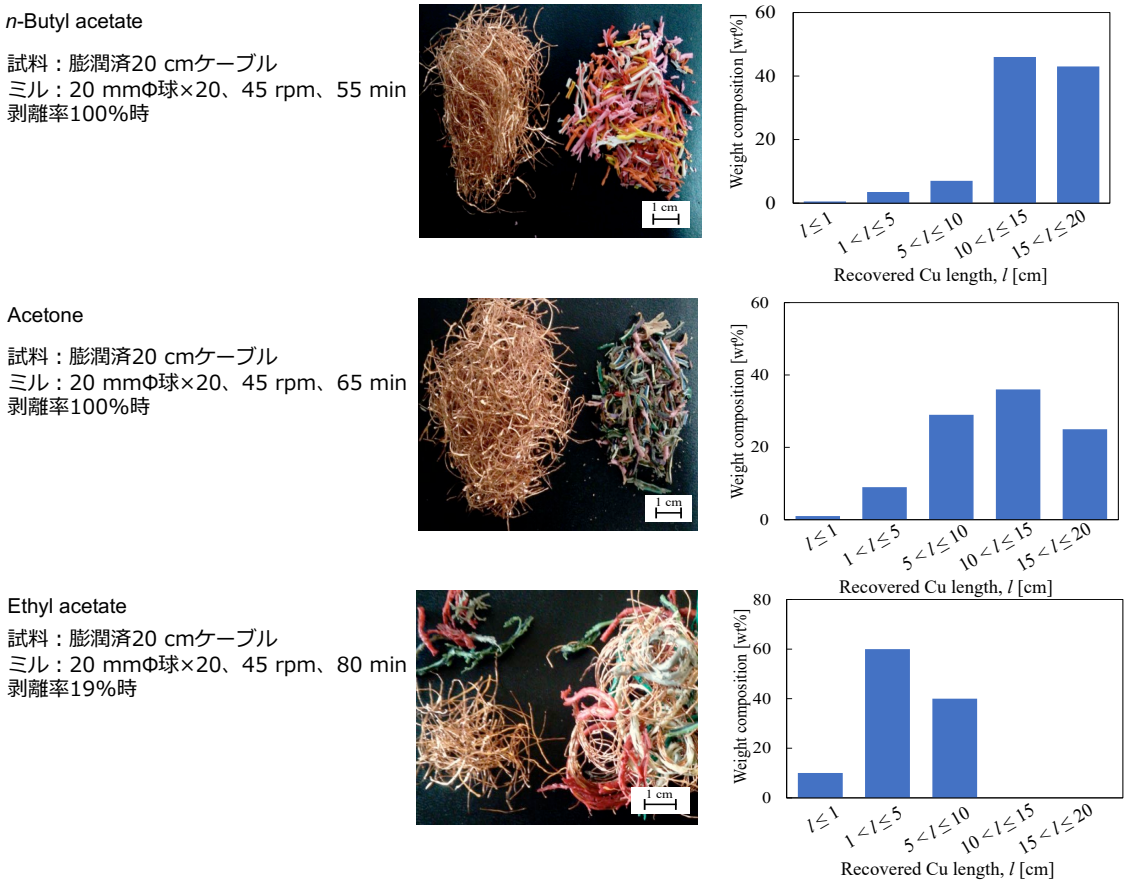


図1.10　剥離後の試料写真および回収銅線の長さ分布

（追加検討）ロッドミルプロセスの検討[9] (*React. Chem. Eng.*, 5, 1805 (2020))

前項において、*n*-butyl acetateを用いた２ステッププロセスの優位性が示された。一方で、ボールミル剥離においては、塩ビ被覆材剥離に必要なボール衝撃力を保つために比較的速い回転速度（45 rpm）が必要であること、ボールと銅線の高い接触頻度により細く脆い銅線が短く裁断されてしまうこと、がボールミル法の課題として確認された。そこで、ボールミル（WC球＠20 mmφ：62 g/球）からロッドミル（ステンレスロッド＠15 mmφ×125 mm：177 g/棒）に変更することで、重さのあるロッドで衝撃力を向上させ、ミルの回転速度を落とすことが可能であると考えた。

本研究では、１ステップおよび２ステップの両プロセスにおいてロッドミルの効果を検討した。本報告書では、２ステップロッドミルの検討結果に絞って報告する。事前にロッドミル回転速度の影響を検討したところ、15 rpmにおいて最も剥離効果が高いことを確認し、ボールミル回転速度の1/3に削減することができた。長さ20 cmのWHケーブルを*n*-butyl acetateにより80 min膨潤処理した試料を、回転速度15 rpmにおいて、15 mmφ×125 mmロッド７本（図1.8(a)のボール仕込重量と同重量）により剥離した際の経時変化を図1.11(a)に示す。２ステップボールミル（図1.9(a)の*n*-butyl acetate）の1/3の回転速度であるにもかかわらず、45 minで完全剥離した。完全剥離後の試料写真および回収銅線の長さ分布をそれぞれ図1.11(b)および(c)に示す。２ステップボールミルで回収した銅線と比較し、15 cmより長い銅線割合が大きく向上し、かつ1 cm以下に裁断された細かい銅線が確認されなかったことから、より短時間で剥離が完了したロッドミルの有効性が確認された。

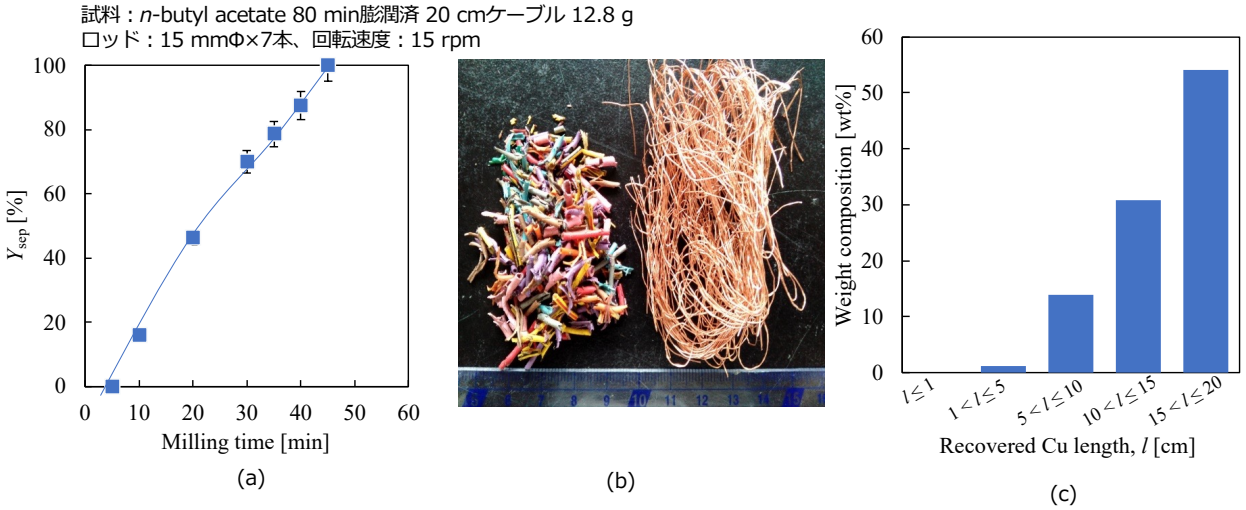


図1.11　(a)最適ロッドミル条件におけるY_{sep}の経時変化、(b)100%剥離後の試料写真、(c)回収銅線の長さ分布

<u>ベンチスケールリアクター開発およびWHの前処理検討[10]</u> *(J. Mater. Cycles Waste Manag., 24, 12 (2022))*

先述の小型ボールミルの約10倍の体積を持つベンチスケールリアクター（SUS316製、内径260 mmφ、容器長さ 600 mm、内容積32 L、図1.12）を作製した。反応容器内の温度変化や圧力変化をリアルタイム測定できる仕様としており、かつ将来的な環境影響や経済性評価に向けて、モーター消費電力のモニタリングも可能とした。

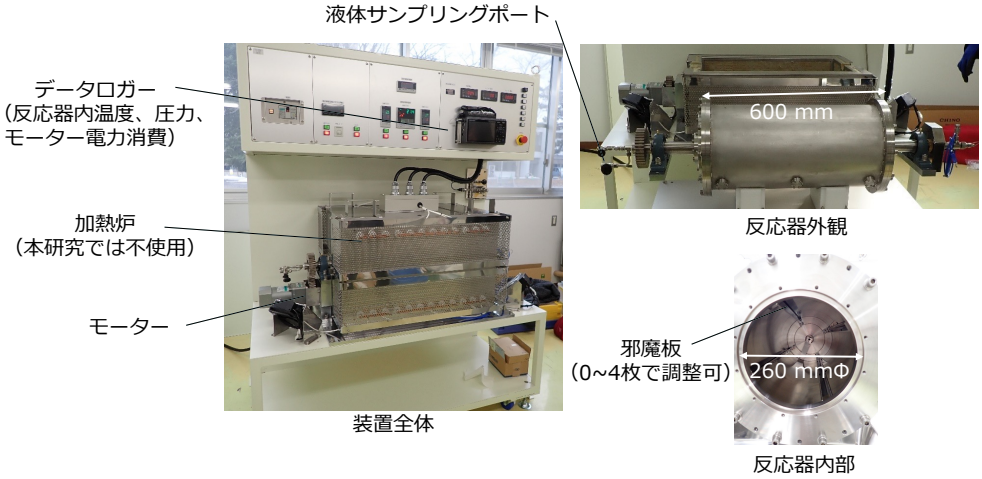


図1.12　ベンチスケールリアクターの全体概要および容器寸法

実際のWHには図1.13(a)に示す様々な部品が組み合わされている。大型化によりこれら部品が付いたままの使用済みWHを直接処理可能となったため、それらを取り除く前処理の必要性に関して検討を行った。これら部品を構成する主な樹脂種を、熱分解-ガスクロマトグラフィー/質量分析法により調査したところ、端子ボックス筐体はポリプロピレン（PP）、コネクタはポリブチレンテレフタレート、グロメットはエチレンプロピレンゴム、結束バンドはナイロン、硬質ケーブルカバーはPP、結束テープおよび軟質ケーブルカバーはPVCであることが明らかとなった。更に、各部品を*n*-butyl acetateによる膨潤試験に供したところ、結束テープおよび軟質ケーブルカバーはPVC製であるため細線と同様に*n*-butyl acetateに良く膨潤し（細線と同等の膨潤率3.5）、それ以外の部品は膨潤しないことを確認した。

使用済みWH（図1.13(b)）を*n*-butyl acetateにより事前膨潤させ、ベンチスケールリアクターを用いたボールミル法により剥離処理した結果を図1.13(c)に示す。一部剥離されていない塩ビ被覆材が確認されたが、テープ類やケーブルカバーが巻かれた状態のままでも、部品・細線諸共破砕が可能であることが

確認された。結束テープや軟質カバーは膨潤したことにより脆化し、その他硬質材料は、軟質材料よりも柔軟性が無いため物理的衝撃によって破砕されやすかったと考えられる。

塩ビの材料リサイクルを想定した場合、塩ビを主成分とする被覆樹脂と部品に由来する種々の樹脂が剥離後に混合することは、リサイクル材としての品位を損ねるため、事前にこれら部品を除去した上で塩ビ被覆材を剥離した方が有効であると考えられる。一方で、これらの樹脂をケミカルリサイクルに供する場合、例えば熱分解法による化学原料化を想定した場合、端子ボックスや硬質カバー等のPPは優れた炭化水素原料となるため、あえて事前除去する必要は無いと考えられる。本研究開発では、塩ビ被覆材の材料リサイクルの可能性を念頭に置いて検討を進めることとし、以降のベンチスケール試験では、これら部品類を予め除去した細線を試料として検討を行った。

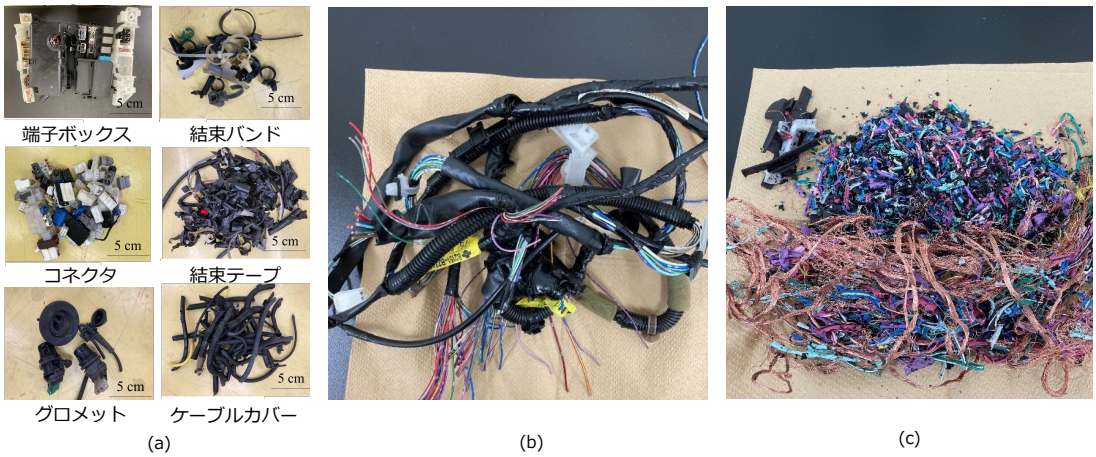


図1.13 (a)使用済みWHから回収した細線以外の部品、(b) 2 ステップボールミル剥離試験に供したWH試料、(c)(b)剥離試験後の試料

<u>ベンチスケールリアクターによる湿式剥離試験[10] (追加検討：２ステップ法、ロッドミル法、数値計算含む) (*J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 24, 12 (2022))</u>

作製したベンチスケールリアクターの安全性検証として、剥離処理中の反応器内温度および圧力の変化をモニタリングした。図1.14に*n*-butyl acetateおよびacetoneを溶媒に用いて室温（17 °C）で60 min、１ステップ剥離試験を実施した際の溶媒温度および圧力変化を示す。温度上昇は両溶媒ともに1～1.5 °C/h程度、圧力上昇は*n*-butyl acetateで見られず、acetoneで0.01 MPaと非常に穏やかな環境で剥離が進行していることが明らかとなった。温度上昇は、ボールミルの位置エネルギーが溶媒の温度上昇に分散した結果であり、acetone使用時の圧力上昇は、アセトンの蒸気圧の高さに由来するものである。

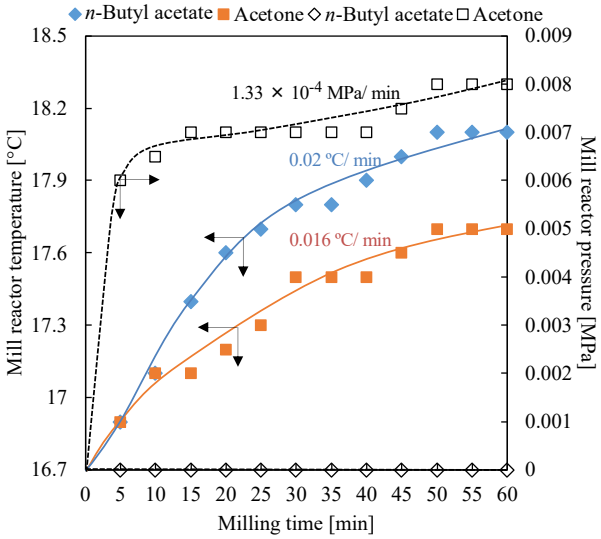


図1.14　ベンチスケールリアクター内部の溶媒温度および圧力の推移

ベンチスケールリアクターを用いて、当初計画の１ステップボールミルのみならず、１ステップロッドミル、２ステップボールミル、および２ステップロッドミルも追加で検討を行った。これに伴い、小型ミルからベンチスケールへのスケールアップに伴う剥離試験結果の相違についても検討した。本報告書では、まず、小型ミルにおいて最も効果的だった２ステップロッドミル法をベンチスケールリアクターで実施した結果を一例として示す。ベンチスケールにスケールアップしたことにより、処理するケーブル長さを150 cmとし、かつ試料充填量を5～15倍に増やして検討した結果を図1.15に示す。仕込量５倍の64 gのケーブルを*n*-butyl acetateにより膨潤させた場合、ケーブル長さを150 cmまで長くしても100%の剥離率が達成できることを確認し、スケールアップすることによる長ケーブル処理が可能となるメリットも明らかとなった。*n*-butyl acetateで膨潤させた方がacetoneで膨潤させた際よりも剥離率が高く（溶媒の蒸気圧が低いため）、小型ミルによる剥離試験結果とも傾向が一致する。

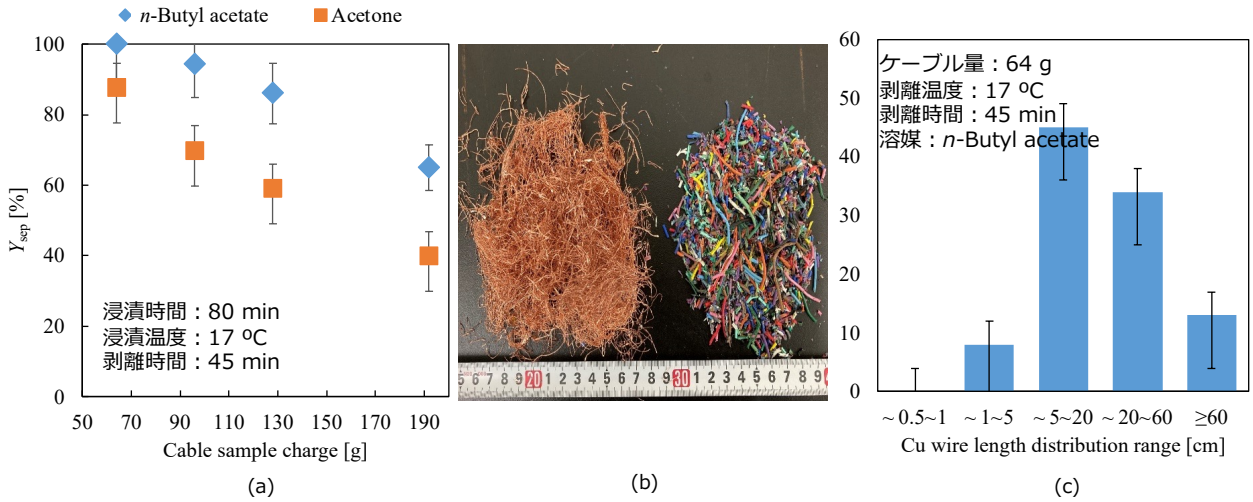
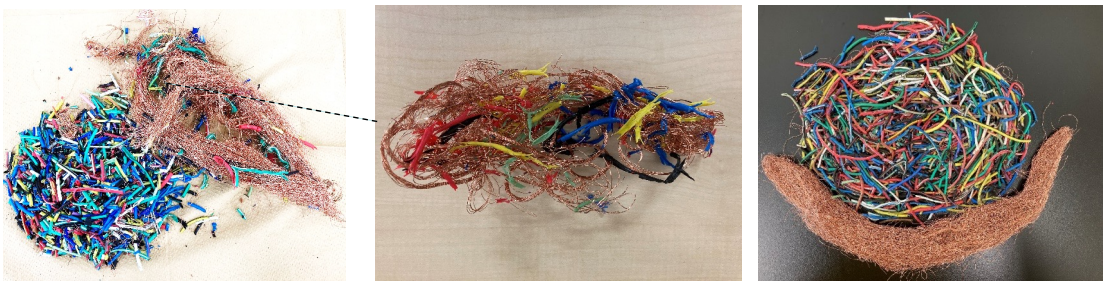


図1.15 ベンチスケールリアクターによる２ステップロッドミル剥離試験結果：(a)試料仕込量と剥離率の影響、(b)剥離後写真、(c)回収銅線の長さ分布

一方で、仕込量の増大に伴い、剥離率が低下することを確認した。これは、仕込量を増やすことで長ケーブル同士が絡まり合い、未剥離のケーブルが銅線に覆われて剥離できないことが原因であった（図1.16(a)(b)）。また、回収銅線の写真および長さ分布（図1.15(b)(c)）から、ベンチスケールリアクターを用いたロッドミル剥離においては、衝撃力が大き過ぎて銅線が過破砕されることも明らかとなった。このような状況を踏まえ、ケーブル同士が絡まらずに剥離できる条件を探索した。本研究開発では、最終的に、10 cmにケーブルを裁断処理することでケーブル同士が絡まらず、かつ２ステップボールミル法（20 mmφSUS球使用、35 rpm）によって、１回の処理量を256 g（小型ミル処理量の約20倍）まで増大可能であることを確認した。剥離後の試料写真（図1.16(c)）からも確認できる通り、銅線の過破砕も防ぐことができている。ボールミル法とすることで、銅線の過破砕を防ぎつつボールによりケーブル同士をより分散させながら剥離できたことが、大幅な剥離効率の改善に繋がったと考えている。ケーブルを10 cm程度に粗裁断処理することは容易な前処理であり、かつ10 cm程度サイズを保持した被覆材と銅線であれば、剥離後の物理選別も既存の物理選別技術により容易に分離可能である。

ベンチスケールリアクター内のボール挙動を図1.17に示す通り数値計算したところ、今回の剥離条件においては、邪魔板が水平方向から10°程度上方位置からボールが落下し、ボールの落下速度は1.3 m/s程度となった。将来的な更なるスケールアップも見据えて、内径が最大1 mのリアクターサイズまで拡大したと仮定して、その際のボール挙動を予想可能とする数値計算も実施した。将来的に、被覆材および銅線の裁断に必要な衝撃エネルギーを定量的に算出することで、過破砕を防ぎつつ効率的に被覆材と銅線を剥離できる条件を見積もることが可能と考えている。



(a) (b) (c)

図1.16　(a)(b)長さ150 cmのケーブル192 gを２ステップロッドミル法により剥離した試料の写真、 (c)長さ10 cmのケーブル256 gを２ステップボールミル法により剥離した試料の写真

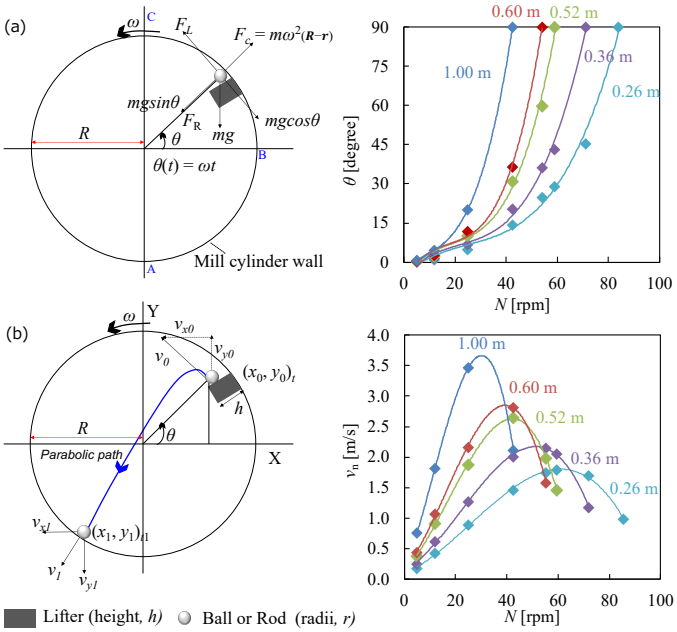


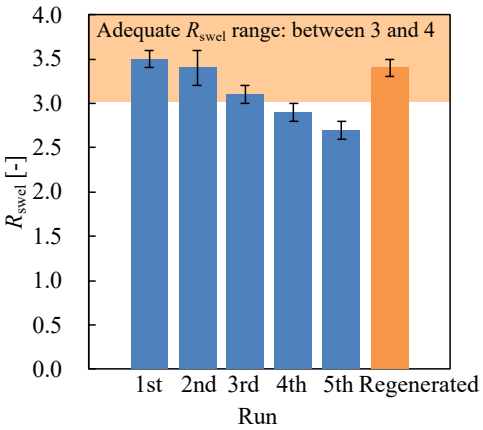
図1.17　20 mmφSUS球の(a)落下角度、ミル回転速度、およびミルサイズの関係、(b)落下速度、ミル回転速度、およびミルサイズの関係

<u>溶媒再生および可塑剤回収試験[10]</u> <u>(*J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 24, 12 (2022))</u>

ベンチスケールリアクターを用いて、１ステッププロセスおよび２ステッププロセスを実施した際の溶媒回収率および可塑剤であるDINP回収率の評価を行った（図1.18(a)）。１ステップでも２ステップでも、温度を問わず、溶媒回収率はacetoneおよび*n*-butyl acetateどちらの場合も90%以上であった。溶媒ロスは主に反応器開放から溶媒回収までの作業時間中における揮発分に相当するため、反応器開放せずとも溶媒回収できる機械的仕組みを将来的に導入すれば、溶媒をほぼ全量回収できると考えられる。DINPは剥離手法・溶媒によらず全量回収できた。なお、塩ビ被覆材から抽出されたDINPは溶媒中に蓄積していくため、どこかのタイミングで溶媒再生およびDINPの回収が必要となる。そこで、WHケーブルの膨潤率R_{swel}に及ぼす膨潤溶媒の繰り返し利用の影響を*n*-butyl acetateを用いて検討した（図1.18(b)）。繰返し膨潤試験（12.8gのWHケーブルに対し100 mLの*n*-butyl acetate、膨潤時間各80 min）に供することで、溶媒中に抽出されたDINPが蓄積していき（0.8 g-DINP/step）、それに伴い膨潤率が徐々に低下することが明らかとなった。4回の連続使用により（*n*-butyl acetate中のDINP濃度が約4 wt%）、効果的な剥離率が得られる$R_{swel} = 3$を下回った。5回の膨潤試験に供した*n*-butyl acetateは、単蒸留（60 °C、39 hPa）により*n*-butyl acetateとDINPに分離し、再び膨潤試験に供したところ膨潤率は復活した。よって、*n*-butyl acetateは蓄積したDINPを分離回収することで何度でも膨潤溶媒としてリサイクル利用できることが明らかとなった。

試験方法	剥離温度	溶媒回収位置	溶媒回収率 [%]		DINP回収率 [%]	
			Acetone	*n*-Butyl acetate	Acetone	*n*-Butyl acetate
1ステップ ロッドミル	17 °C	反応器	85.9	86.5	99.1	98.9
		被覆材乾燥	10.4	10.8	—	—
		計	96.3	97.3	—	—
	35 °C	反応器	85.0	86.3	100.0	100.0
		被覆材乾燥	10.4	11.0	—	—
		計	95.4	97.3	—	—
試験方法	浸漬温度	溶媒回収位置	溶媒回収率 [%]		DINP回収率 [%]	
			Acetone	*n*-Butyl acetate	Acetone	*n*-Butyl acetate
2ステップ ロッドミル	17 °C	浸漬容器	89.9	90.0	99.6	98.8
		被覆材乾燥	2.5	5.8	—	—
		計	92.4	95.8	—	—
	35 °C	浸漬容器	88.7	89.3	100.0	100.0
		被覆材乾燥	3.2	5.5	—	—
		計	91.9	94.8	—	—

(a)



(b)

図1.18　(a)ベンチスケールリアクターを用いた剥離試験における溶媒およびDINPの回収率、(b) *n*-butyl acetateの繰返し使用および溶媒再生に伴う被覆材膨潤率の変化

５．研究目標の達成状況

当初目標と達成状況について表1.3にまとめた。当初目標以上の長さである最長150 cmの使用済みWH細線に対して、ベンチスケールリアクターを用いて、当初研究目標通り、塩ビ被覆材の剥離率および回収率100%、伸銅相当品位の銅線回収率100%、フタル酸エステル可塑剤の回収率100%、を達成した。小型ミルからベンチスケールリアクターへスケールアップしたことで、本研究課題ではWH処理量を最大20倍まで増加することに成功し、処理量増大に伴う細線絡まり等の新しい課題抽出とその解決策、細線以外の付随部品の前処理検討、ボールやロッド挙動の数値計算、容器内温度・圧力およびモーター消費電力のモニタリングを実施したことで、今後の社会実装に向けたスケールアップ化の指針を見出すことができた。回収銅線および回収被覆樹脂の化学組成調査や関連企業・協会へのヒアリングを通じて、回収銅線受入先の候補が複数考えられること、被覆樹脂が材料リサイクルできる可能性が示唆された。

達成状況に関する特筆すべき点として、PO、AD、および中間評価における委員コメントを基に、当初研究実施計画に遅れをきたす事なく追加検討を実施したことが挙げられる。具体的には、２ステップ法およびロッドミル法を開発、溶媒再生、温度依存性を考慮したHSP評価、関連業界へのヒアリングを追加検討することができ、当初達成目標を上回る成果が得られた。

追加検討の成果も含め、特許１件を出願し、査読付論文を４報発表できたことから、３年間の本研究開発によって、湿式剥離法の学術的・技術的基盤を確立することができたと考えている。

表1.3　当初目標と達成状況の比較一覧表

当初目標

当初目標	研究開発成果
ラボ→ベンチスケールアップ	WH処理量最大20倍を達成
数十cm以上の長さのWH細線100%剥離	最長150 cm細線の100%剥離
塩ビ被覆材・銅線回収率100%	塩ビ被覆材・銅線回収率100%
可塑剤回収率100%	可塑剤回収率100%
社会実装に向けたスケールアップ化指針	WH前処理、絡まり等の諸課題整理
銅線・被覆樹脂のリサイクルポテンシャル評価	銅線が伸銅相当品位であること、 被覆樹脂の材料利用可能性、を確認

追加検討

AD・PO・評価委員コメントを基にした追加検討内容	研究開発成果
２ステッププロセス提案	２ステッププロセス開発、当初数値目標達成、 特許出願、査読付論文１報
ロッドミル提案	ロッドミルプロセス開発、ボールミルを上回る剥離効率実現、査読付論文１報
可塑剤・溶媒再生検討（汚れ等影響含）	溶媒再生試験（繰り返し利用可能回数の算出）、 回収可塑剤のスペクトル解析による純度評価
社会実装に向けたスケールアップ化追加検討 （装置サイズ、安全性、騒音等）	ボール・ロッド挙動の数値計算、装置内溶媒温度・圧力モニタリングによる安全性確認、騒音測定実施
ステークホルダーとの意見交換	塩ビ工業・環境協会、日本電線工業会、電線メーカー２社、塩ビ製品製造メーカー１社、溶媒メーカー１社、商社１社、意見交換

６．引用文献

1) 林浩志，髙橋憲史，吉岡敏明，熊谷将吾，亀田知人：「被覆電線の分離方法」、特許 6832539 号
2) J. Xu, N. Tazawa, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: RSC Advances, 8, 6893 (2018).
3) J. Xu, J. Lu, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: *Waste Management*, 82, 220 (2018).
4) J. Xu, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: *Waste Management*, 89, 27 (2019).
5) J. Lu, J. Xu, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: *Waste Management*, 93, 54 (2019).
6) H. Kumar, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: Scientific Reports, 10, 10754 (2020).
7) 髙橋憲史、林浩志、吉岡敏明、熊谷将吾：「被覆電線の分離方法」、特願 2019-231768、特開 2021-100349
8) H. Kumar, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: Journal of Material Cycles and Waste Management, 23, 461-469 (2021).
9) H. Kumar, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: Reaction Chemistry & Engineering, 5, 1805-1813 (2020).
10) H. Kumar, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: Journal of Material Cycles and Waste Management, 24, 12-23 (2022).

III. 研究成果の発表状況の詳細

（１）誌上発表

＜査読付き論文＞

【サブテーマ１】

1) H. Kumar, S. Kumagai*, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: Scientific Reports, 10, 10754 (2020) (IF: 4.380), Simultaneous recovery of high-purity Cu and poly(vinyl chloride) from waste wire harness via swelling followed by ball milling.
2) H. Kumar, S. Kumagai*, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: Reaction Chemistry & Engineering, 5, 1805-1813 (2020) (IF: 4.239), Highly efficient recovery of high-purity Cu, PVC, and phthalate plasticizer from waste wire harnesses through PVC swelling and rod milling.
3) H. Kumar, S. Kumagai*, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: Journal of Material Cycles and Waste Management, 23, 461-469 (2021) (IF: 2.863), One-pot wet ball-milling for waste wire-harness recycling.
4) H. Kumar, S. Kumagai*, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: Journal of Material Cycles and Waste Management, 24, 12-23 (2022) (IF: 2.863), Bench-scale PVC swelling and rod milling of waste wire harnesses for recovery of Cu, PVC, and plasticizers.

＜その他誌上発表（査読なし）＞

【サブテーマ１】

1) 熊谷将吾、齋藤優子、吉岡敏明：日本エネルギー学会機関誌　えねるみくす、99, 17-21 (2020)、「難リサイクル性プラスチックのリサイクルに向けた研究開発」
2) 吉岡敏明、熊谷将吾：機能材料、41, 4-11 (2021)、「複合材料・製品の化学的手法によるリサイクルの可能性」
3) 熊谷将吾、吉岡敏明：プラスチックのケミカルリサイクル技術、シーエムシー出版、215-225 (2021)、「第III編 第２章 異種ポリマーまたは金属との複合プラスチック製品の化学的素材分離」

（２）口頭発表（学会等）

【サブテーマ１】

【依頼・招待講演】

1) 熊谷将吾：日本エネルギー学会RGBシンポジウム～プラスチックリサイクル技術の最新動向（2019）「難リサイクル性プラスチックのリサイクルに向けた研究開発」
2) 熊谷将吾：東北大学-DOWA技術者交流会（2019）「プラスチックを取り巻く状況およびリサイクル技術の研究開発」
3) 熊谷将吾：日本LCAフォーラム「プラスチックのリサイクルを考える」研究会（2020）「世界のケミカルリサイクル技術の研究開発動向」
4) 熊谷将吾：高分子分析研究懇談会第４０１例会（2021）「プラスチックを取り巻く状況およびリサイクルにおける高分子分析の重要性」
5) 熊谷将吾：第７０回高分子討論会（2021）「プラスチックリサイクルのための熱化学的変換および化学的分離アプローチ」
6) 熊谷将吾：日本電子回路工業会実装委員会定例会（2022）「プラスチックを取り巻く状況およびリサイクル研究開発事例」
7) 熊谷将吾：JST環境研究・技術開発　新技術説明会（2022）「被覆電線を被覆材と導電体に分離する湿式剥離法」

【国際会議】

1) H. Kumar, J. Xu, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: 6th 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management (2020)“Separation of PVC and Cu via

deplasticization-ball mill and swelling-mechanical stirring: Comparative analysis”

2) H. Kumar, S. Kumagai, Y. Saito, T. Kameda, T. Yoshioka: 31th Annual Conference of Japan Society of Material Cycles and Waste Management (2020)“Recycling of copper, PVC, and plasticizer from waste wire harnesses by wet ball milling”
3) H. Kumar, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka: 7th 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management (2021)“Upscaling and Advanced Evaluation of Wet and Dry Rod-Milling Processes for Recovering of Cu, PVC, and Plasticizer from Waste Wire Harnesses”
4) H. Kumar, S. Kumagai, Y. Saito, T. Kameda, T. Yoshioka: 32nd Annual Conference of Japan Society of Material Cycles and Waste Management (2021)“Swelling followed by upscale rod milling to recover Cu, PVC and plasticizer from waste wire harnesses ”
5) H. Kumar, S. Kumagai, Y. Saito, T. Kameda, T. Yoshioka, The 2nd International Conference on Environmental Sustainability and Resource Security 2022 (2022)“A Novel Dry Ball-Milling Technique to Recover Cu, PVC, and Plasticizer from Waste Wire Harness Cables: Bench-Scale Investigation”

（３）「国民との科学・技術対話」の実施

【サブテーマ１】

1) エコプロ2019　環境再生保全機構ブースにてパネル出展、「使用済みワイヤーハーネスから高品位の銅と樹脂を回収！！」（主催：日本経済新聞社、（一社）サステナブル経営推進機構、2019年12月5日～7日、来場者数147,653人）
2) エコプロ2020　環境再生保全機構ブースにて動画展示、「高効率！高精度！ 自動車ワイヤーハーネスの新しいリサイクル技術！」（主催：日本経済新聞社、（一社）サステナブル経営推進機構、2020年11月25日～28日、オンライン開催）

（４）マスコミ等への公表・報道等＞

特に記載すべき事項はない。

（５）本研究費の研究成果による受賞

【サブテーマ１】

1) 令和４年度文部科学大臣表彰　若手科学者賞

Ⅳ. 英文Abstract

Development of Wet Ball Milling Process for Simultaneous Recovery of High Purity Copper and Polyvinyl Chloride from Wire Harness

Principal Investigator:Shogo KUMAGAI
Institution: 6-6-07 Aoba, Aramaki-aza, Aoba-ku, Sendai 980-8579, JAPAN
Tel: +81-22-795-7212 / Fax:+81-22-795-7212
E-mail: kumagai@tohoku.ac.jp

[Abstract]

Key Words: Wire harness, Recycling, Polyvinyl chloride, Cu wires, Wet milling, Plastic-metal separation, Polymer swelling by organic solvent

The wire harness assembly, used to conduct electricity to vehicle components and electrical and electronic appliances, is abundantly present in waste electrical and electronic equipment (WEEE) and end-of-life vehicles (ELVs). Wire harnesses usually consist of copper (Cu) strands coated with thin polyvinyl chloride (PVC) cables. Current technologies for recycling this waste are either ineffective or have significant limitations because they are currently only available for thick and uniform cables. Therefore, this project developed combined PVC swelling by organic solvent and ball or rod milling approaches for the recovery of high purity Cu and PVC from thin and ununiform cables in waste wire harnesses. We developed both lab-scale and bench-scale milling reactors to thoroughly investigate the milling efficiency and the separation mechanism, and the subsequent scaling up for the developed process. The PVC swelling behavior and the plasticizer removal from the PVC coatings by the selected organic solvents were thoroughly evaluated by employing Hansen solubility parameters (HSPs) and the effectiveness of the swelling ratio on the separation of PVC coatings and Cu wires were investigated by using lab-scale reactor. n-Butyl acetate and acetone were selected as the best solvents for PVC swelling and plasticizer removal. This project achieved complete recovery of PVC coatings, Cu wires, and plasticizers from the waste WH cables with a maximum length of 150 cm by the bench-scale reactors. In addition, the bench-scale reactor tests allowed us to identify practical issues such as cable entanglement and necessity of the pre-removal of other components (connectors, tape, cable cover, etc.). Thus, this project established both the academic and technical bases of the developed approaches combining PVC swelling and milling processes.