

[課題番号3RF-1901; 体系的番号JPMEERF20193R01]



TOHOKU
UNIVERSITY

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

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

行政ニーズ：非該当

研究代表機関：国立大学法人東北大学

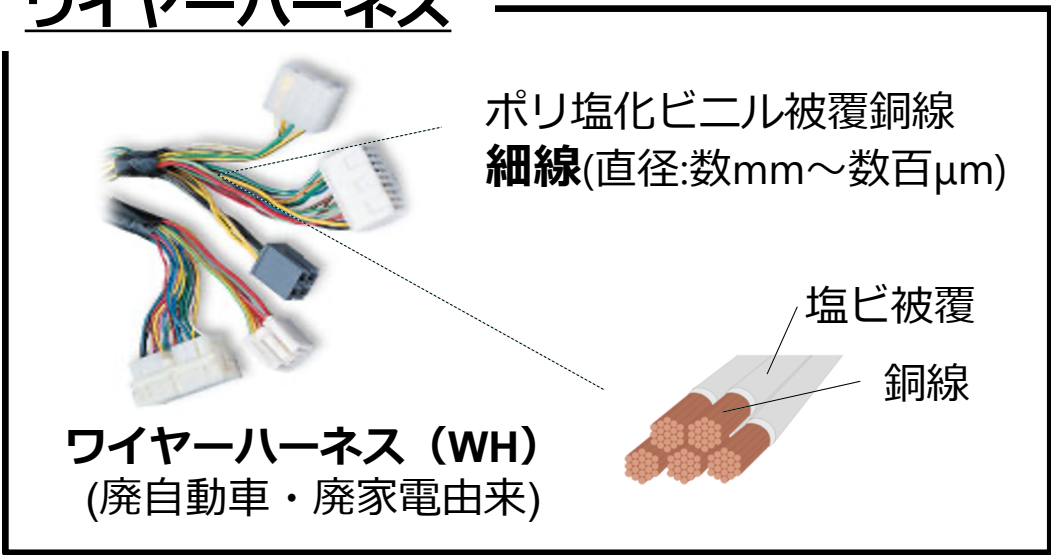
研究代表者：熊谷将吾

研究実施期間：2019～2021年度

1. はじめに（研究背景等）

ワイヤーハーネスリサイクルの現状と本研究の位置付け

ワイヤーハーネス



国内廃棄量：約**25,000 t/年**（銅量ベース）



2018年まで **大半が低価格で中国に輸出**

その後 アジア諸国相次ぐ廃棄物の輸入制限
プラスチック資源循環戦略・CN宣言

WHの国内リサイクルを実現する必要性大

本研究 使用済みWHから高品位の銅および被覆樹脂を回収する新技術の開発

既存のリサイクル手法：不適



塩ビ・銅線双方のリサイクル困難

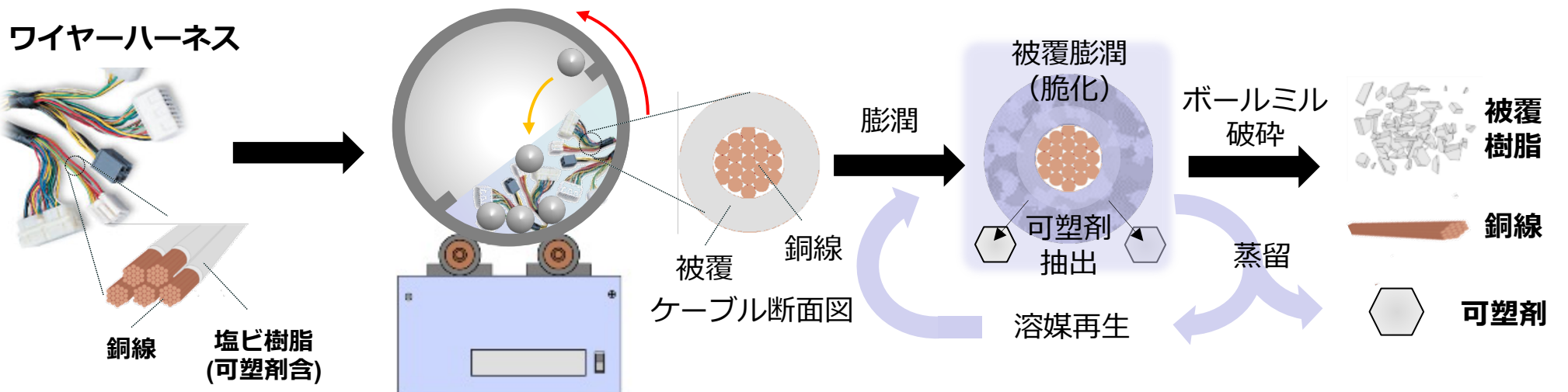
✓ 高度剥離による資源価値向上

	申請時	現在
自動車WH	238円/kg	495円/kg
雑銅線	486円/kg	935円/kg
一号銅線	670円/kg	1,287円/kg

(参考) 株式会社矢野経済研究所 平成26年度製造基盤技術実態調査(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、経産省 使用済み自動車解体工程 から発生する副産物の3Rシステム調査報告書、雑銅線・一号銅線・ハーネス税込価格：2019.01.09仲間相場、2022.05.07仲間相場

2. 研究開発目的

研究開発目的の全体像



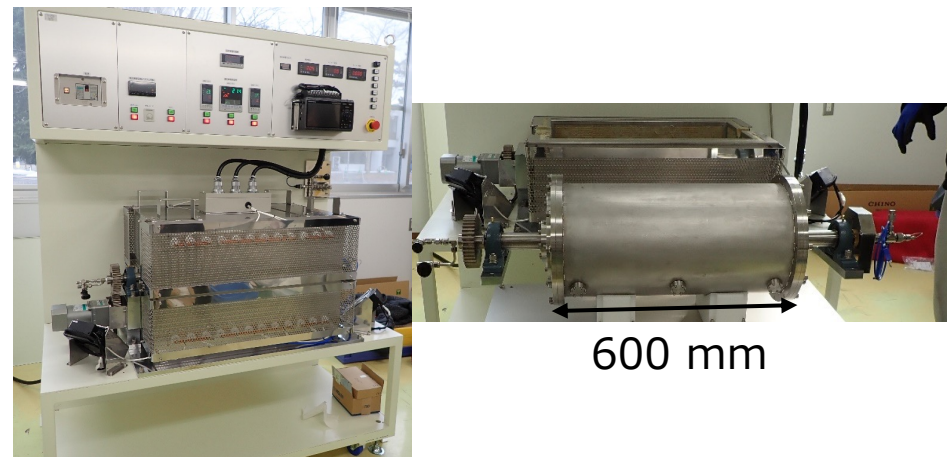
被覆材膨潤（化学的アプローチ）とミル剥離（物理的アプローチ）を融合したハイブリッド手法の開発

ラボスケール



WHケーブル ボール

ベンチスケール



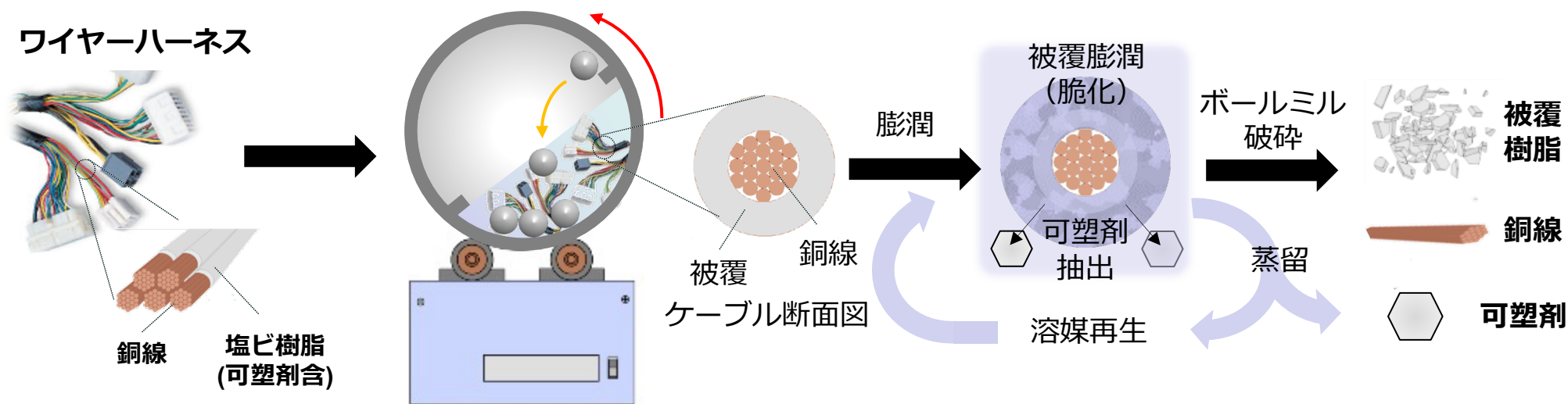
ラボスケール（原理系統的的理解）からベンチスケール（実装化志向）へのスケールアップ 5

3. 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。

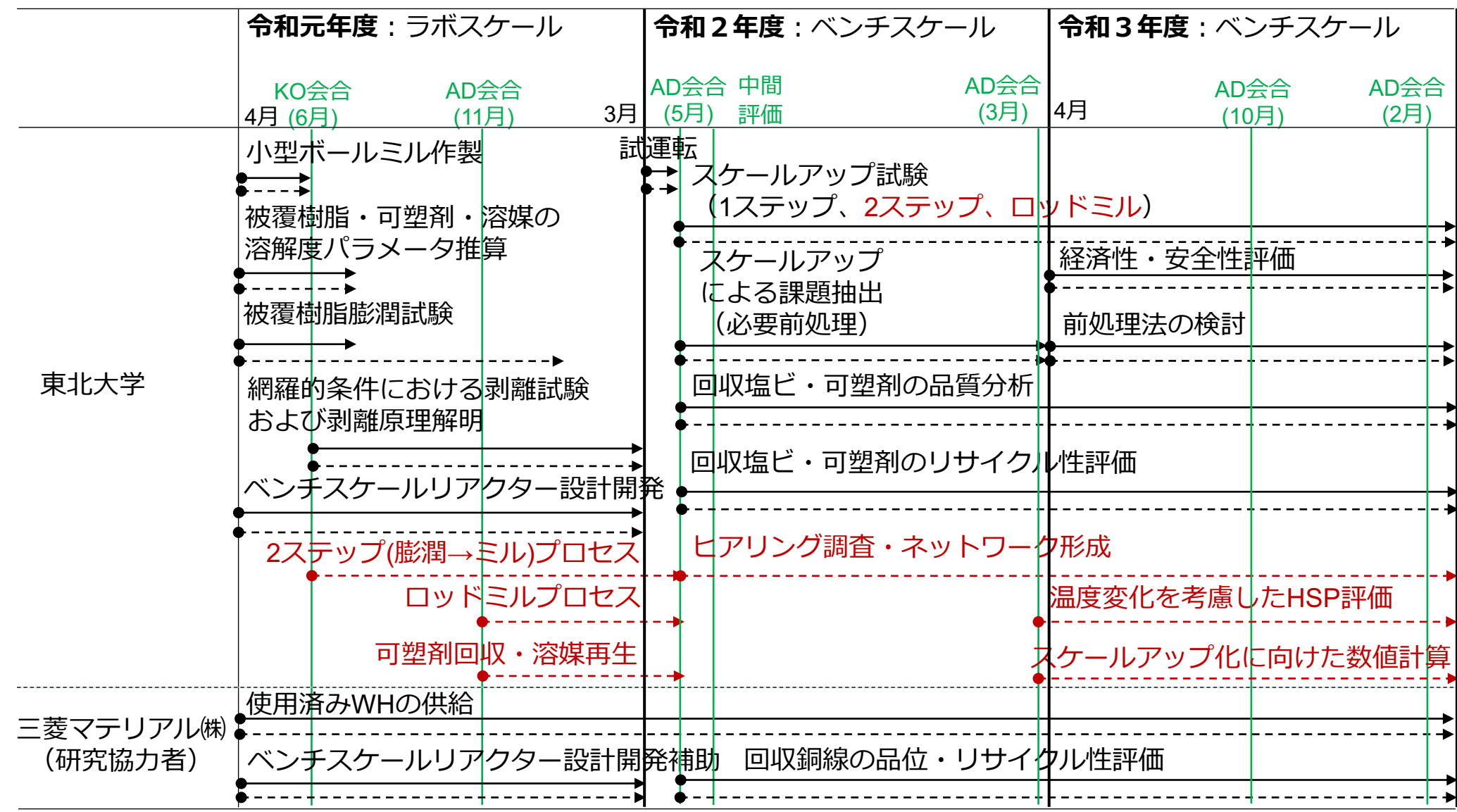
併せて、銅線および被覆樹脂の品質評価を実施することで、
銅線および被覆樹脂双方のリサイクルポテンシャルを明らかにする。



4. 研究開発内容

研究開発内容全体像および実施実績

黒：当初計画、赤：追加検討（AD・PO・中間評価コメントを基に） ●→：当初計画、●-----→：実施実績

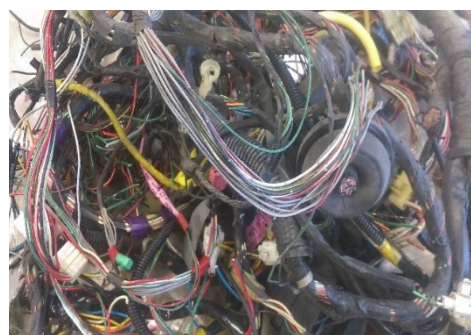


← 剥離原理の系統的理解 → ← スケールアップによる実装化志向の検討 → 9

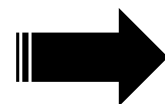
5. 研究成果

5 - 1 . 成果の概要

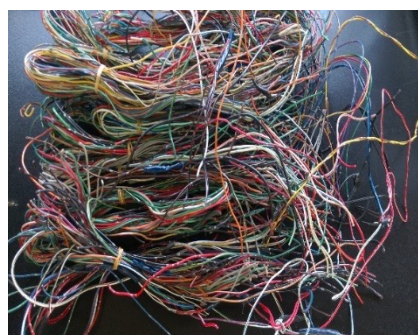
使用済みWHの前処理



使用済み自動車WH
2台分調達



除去
コネクタ
結束バンド
テープ類



細線の回収

色・太さ分別



ケーブル組成 1.0 mmΦ ~15 wt% 1.2 mmΦ ~70 wt% 2.0 mmΦ ~15 wt%

使用済みWHの組成分析結果

Cable diameter [mm]	Thickness of PVC coating [mm]	Composition [wt%]				Composition of PVC coating ^a		
		Cu	PVC coating	Avg. Cu ^a	Avg. 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					

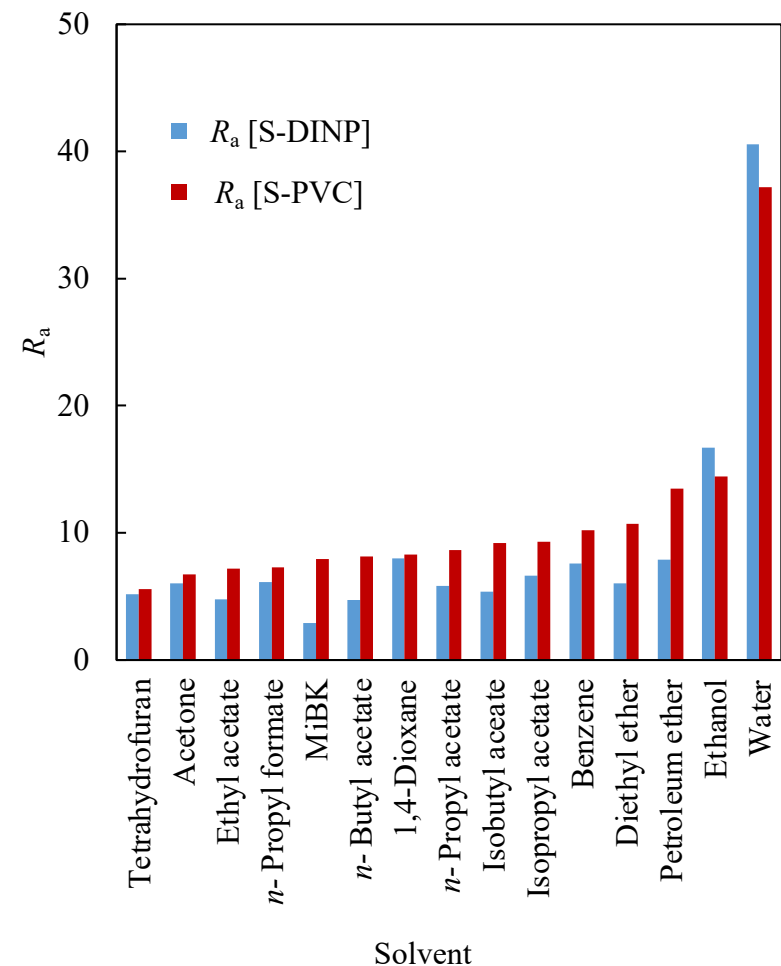
^aCalculated by considering the cable distribution (70 wt% of 1.2-mm-diameter cables and 15 wt% of 1.0- and 2.0-mm-diameter cables. ^bCaCO₃, TiO₂, etc. ^cIdentified and quantified by ¹H-NMR

WH細線の色・太さ別に詳細な化学組成分析を実施

選択溶媒のハンセン溶解度パラメータ(HSP) (HSPiPデータベースより)

溶媒-PVC間(R_a [S-PVC])および 溶媒-DINP間(R_a [S-DINP])のHSP距離

Material/solvent	Density ^a [g/mL]	Boiling point [°C]	HSPs ^b [MPa ^{1/2}]		
			δ_d	δ_p	δ_h
PVC	1.36-1.4	ε	18.8	9.2	6.3
DINP	0.98	406	16.6	6.6	2.9
THF	0.89	66	16.8	5.7	8.0
Acetone	0.79	56	15.5	10.4	7.0
Ethyl acetate	0.90	77	15.8	5.3	7.2
<i>n</i> -Propyl formate	0.90	81	15.5	7.1	8.6
MiBK	0.80	118	15.3	6.1	4.1
<i>n</i> -Butyl acetate	0.88	126	15.8	3.7	6.3
1,4-Dioxane	1.03	101	17.5	1.8	9.0
<i>n</i> -Propyl acetate	0.89	102	15.3	4.3	7.6
Isobutyl acetate	0.87	118	15.1	3.7	6.3
Isopropyl acetate	0.87	89	14.9	4.5	8.2
Benzene	0.88	81	18.4	0.0	2.0
Diethyl ether	0.71	35	14.5	2.9	5.1
Petroleum ether	0.64	30-60	15.0	0.0	0.0
Ethanol	0.79	78	15.8	8.8	19.4
Water	1.00	100	15.6	16	42.3



長
溶媒-PVC間HSP距離

^aAt 25°C, ^bSubscripts 'd', 'p', and 'h' mean dispersion, polar, and hydrogen bonding, respectively, ^cNot reported

$$\text{HSP距離 } R_a[\text{溶媒-PVC or -DINP}] : R_a^2 = 4(\delta_{d,s} - \delta_{d,t})^2 + (\delta_{p,s} - \delta_{p,t})^2 + (\delta_{h,s} - \delta_{h,t})^2$$

本技術における膨潤現象をHSPと紐付けて系統的に理解するための基盤整備

種々有機溶媒による被覆材膨潤とHSP距離の相関解明

Sci. Rep., 10, 10754 (2020)、特開2021-100394

選択溶媒による被覆材膨潤率(R_{swel})

$$R_{swel}[-] = V/V_0$$

V :膨潤後体積 [mL]; V_0 :膨潤前体積 [mL]

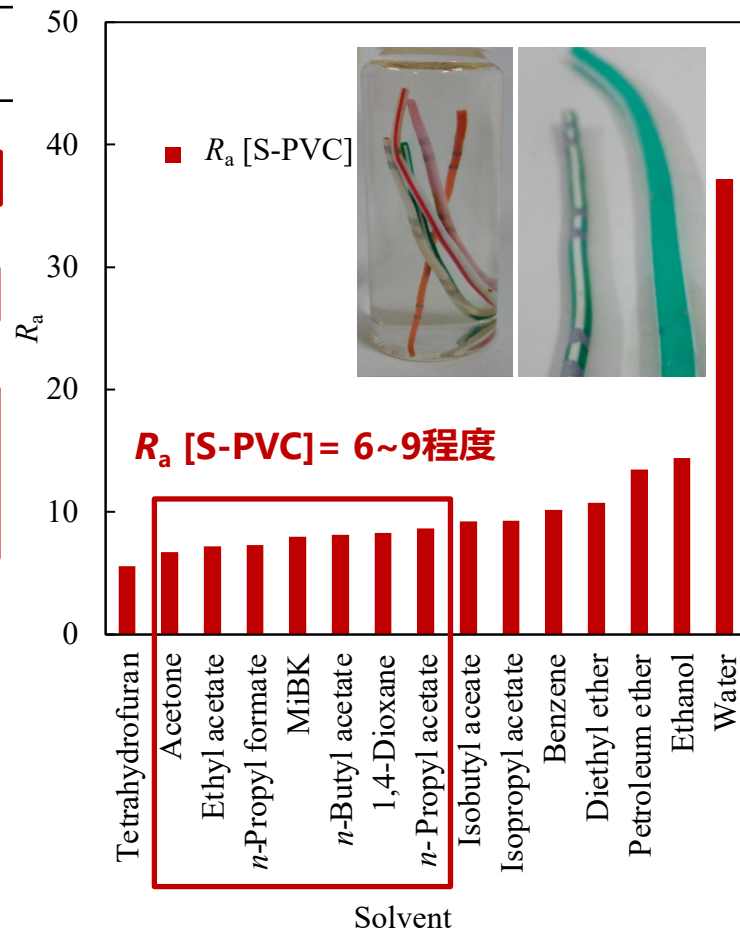
溶解せずかつ高い膨潤率($R_{swel} = 3.0 \sim 3.5$)

Volumetric swelling ratio (R_{swel}) [-]

溶媒-PVC間(R_a [S-PVC]) HSP距離

溶媒-PVC間HSP距離

Solvent	Volumetric swelling ratio (R_{swel}) [-]			
	20 min (18 °C)	40 min (18 °C)	60 min (18 °C)	80 min (18 °C)
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
<i>n</i> -Propyl formate	2.3 ± 0.1	2.8 ± 0.0	2.9 ± 0.1	3.0 ± 0.0
MiBK	Partial dissolution			
<i>n</i> -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
<i>n</i> -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



^aStandard deviation determined from ten results of 10 experiments.

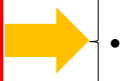
溶媒-PVC間のHSP距離から被覆材膨潤に適した溶媒が推測可能

1ステッププロセス

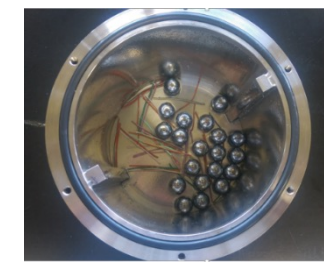
WHケーブル
膨潤溶媒
ボール



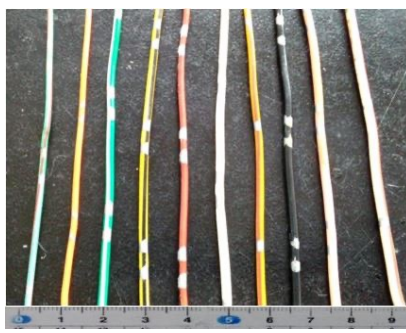
湿式ボールミル剥離
(膨潤+剥離)



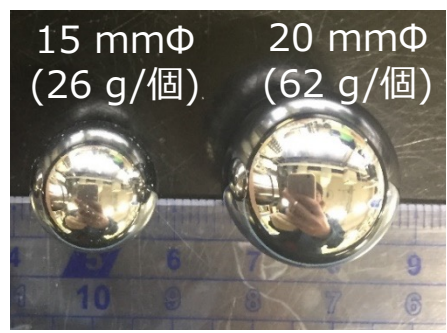
- ・被覆樹脂
- ・銅線
- ・溶媒(可塑剤含)



ボールミル内部

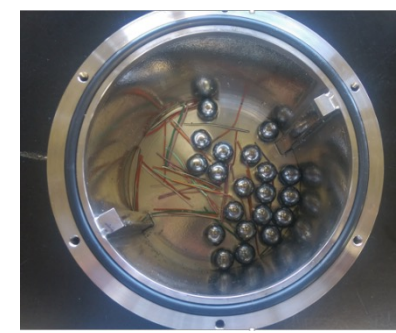


所定の長さに
裁断したケーブル

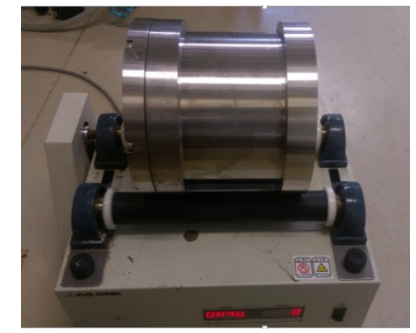


15 mmΦ (26 g/個) 20 mmΦ (62 g/個)

炭化タングステン球



ボールミル内部



反応器および回転架台

剥離率の定義

$$Y_{sep}[\%] = \left(\frac{w_{sep}}{w_I} \right) \times 100\%$$

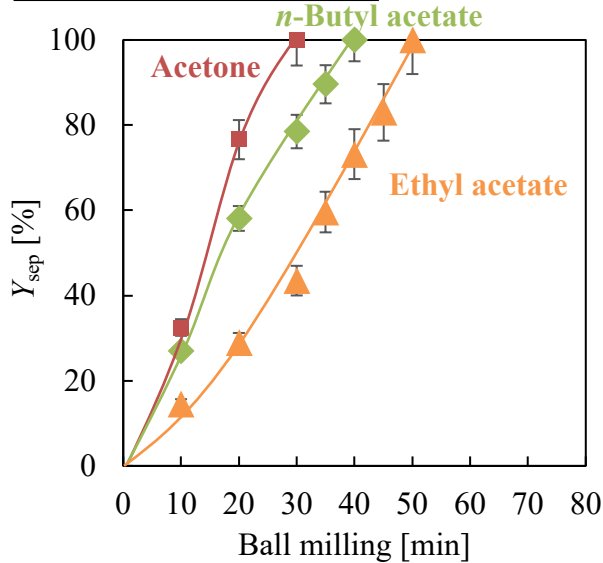
Y_{sep} : 被覆材剥離率 [%]
 w_{sep} : 剥離した被覆材+銅線重量[g]
 w_I : 全被覆材+銅線重量 [g]

1ステップボールミル法による剥離試験結果

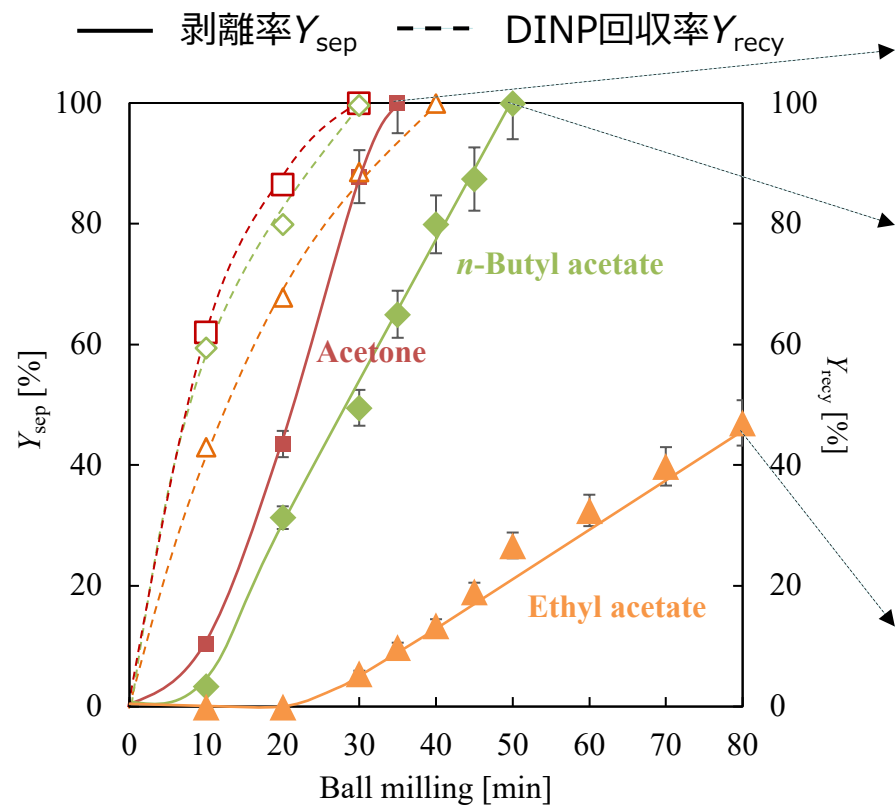
J. Mater. Cycles Waste Manag., 23, 461 (2021)、特開2021-100394

実験条件：試料: 12.8 g; 溶媒: 100 mL; ミル回転速度: 45 rpm; 球: 20 mmΦ × 20個

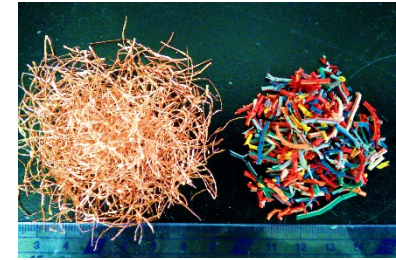
ケーブル長：5 cm



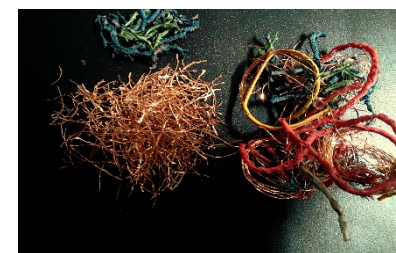
ケーブル長：20 cm



Acetone

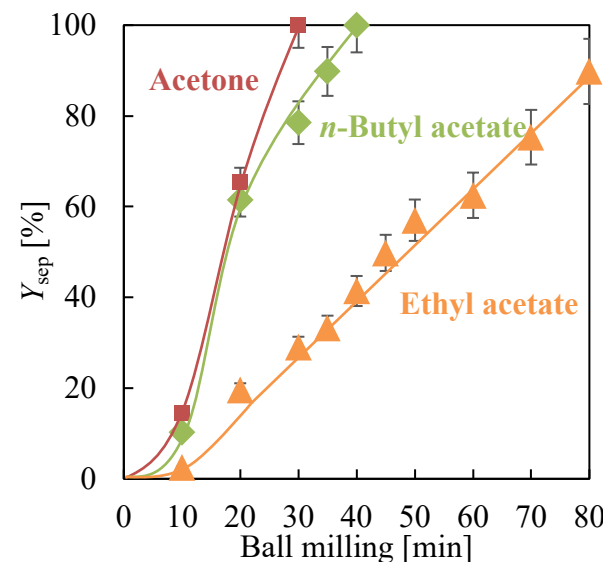


n-butyl acetate



Ethyl acetate

ケーブル長：10 cm



Acetoneおよび*n*-butyl acetateを用いることで、
 ◆20 cmの長尺ケーブルを1時間以内に100%剥離
 ◆湿式ボールミル中にDINPを100%抽出完了

(前推進費成果：1 cmのケーブル剥離完了に約1時間)

ラボスケールミルにより当初数値目標達成

(追加検討) 2ステップボールミル法の開発

事前にWHケーブルを膨潤処理しておき、膨潤ケーブルを乾式ボールミルにより剥離する方がプロセスのハンドリング性に優れるのでは？

(当初計画) 1ステッププロセス

メリット：処理時間が短い

デメリット：溶媒漏洩対策、剥離後試料を溶媒中から回収

WHケーブル
膨潤溶媒
ボール

湿式ボールミル剥離
(膨潤 + 剥離)

- ・ 被覆樹脂
- ・ 銅線
- ・ 溶媒(可塑剤含)

(追加検討) 2ステッププロセス

WHケーブル
膨潤溶媒

膨潤

- ・ 膨潤ケーブル
- ・ ボール
- ・ 溶媒(添加剤含)

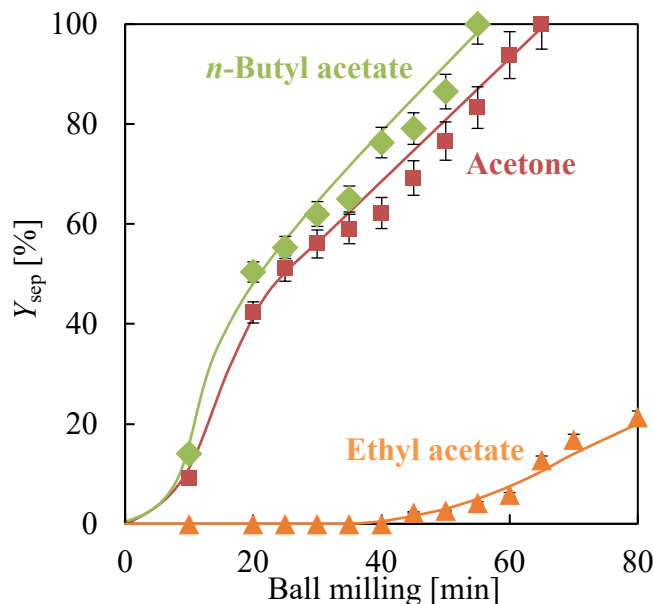
乾式ボールミル
剥離

- ・ 被覆樹脂
- ・ 銅線

メリット：膨潤処理はWHを溶媒に浸しておくだけ（労力にならない）
溶媒漏洩対策・乾式ボールミル後の試料回収が容易

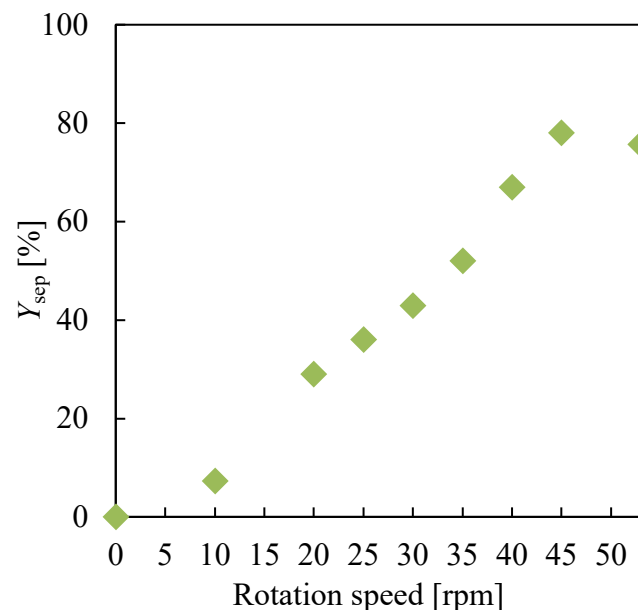
膨潤溶媒の影響

試料：80 min膨潤済20 cmケーブル 12.8 g
ミル：20 mmΦ×20球、回転速度：45 rpm



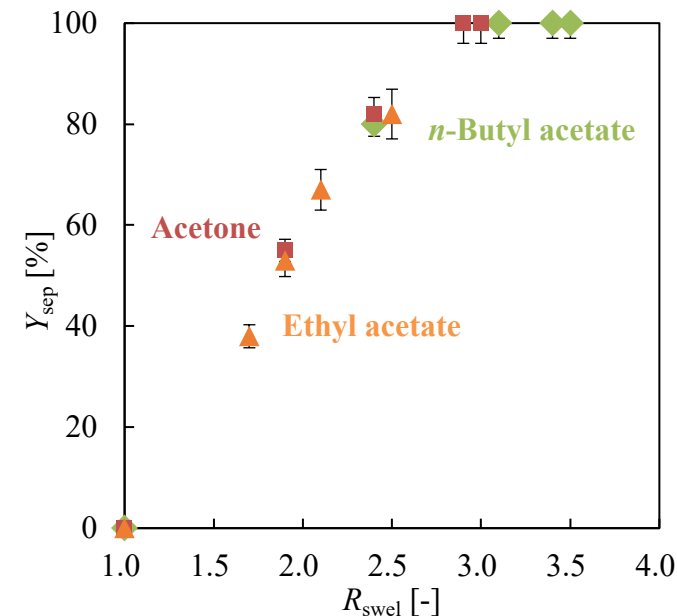
ミル回転速度の影響

試料：*n*-butyl acetate 80 min膨潤済
5 cmケーブル 12.8 g
ミル：20 mmΦ×20球、40 min



剥離率(Y_{sep})と膨潤率(R_{swel})の関係

試料：膨潤済5 cmケーブル 12.8 g
ミル：20 mmΦ×20球、45 rpm、40 min



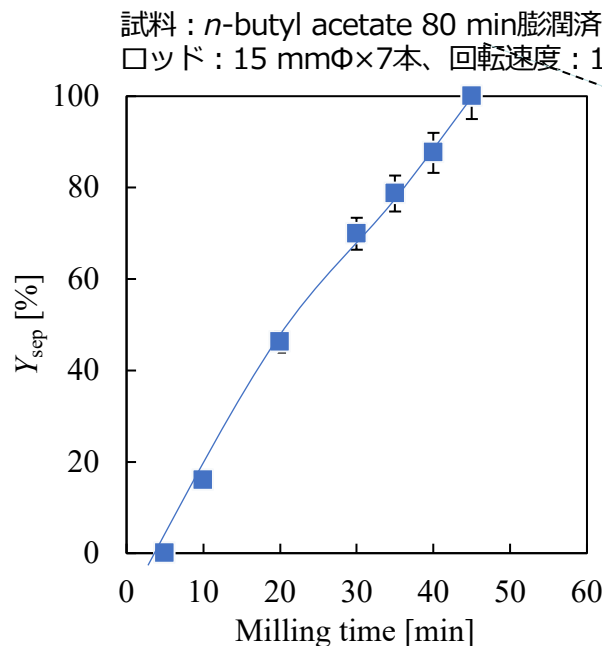
- ◆ 被覆材を膨潤率3程度まで膨潤しておけば乾式ミルでも完全剥離可能
- ◆ ボールミル剥離後の塩ビ被覆材と銅線の分離がより簡便に

ロッドミル



- ◆ ミルの回転速度： **45 rpm@ボール→15 rpm@ロッド** に削減
- ◆ 完全剥離に要する時間： **55 min@ボール→45 min@ロッド** に短縮
- ◆ 剥離時間の短縮に伴い銅線の破碎を抑制
- ◆ 15 cm長の銅線割合： **42 wt%@ボール→55 wt%@ロッド**

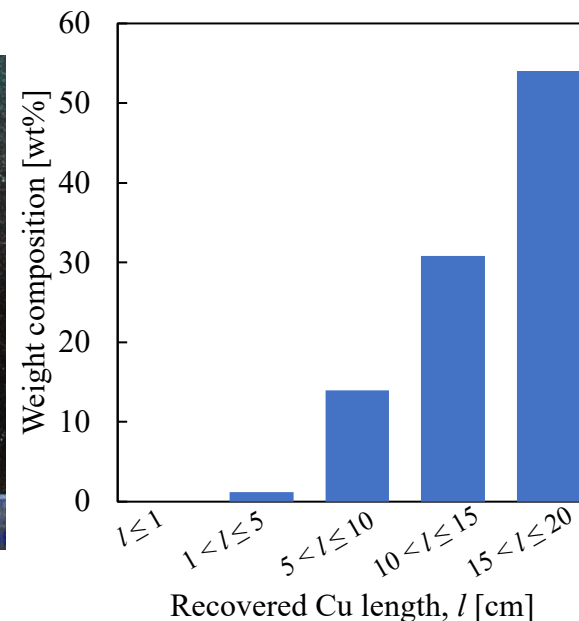
剥離率の経時変化



100%剥離時の試料写真



回収銅線の長さ分布



装置全体外観

液体サンプリングポート

反応器外観

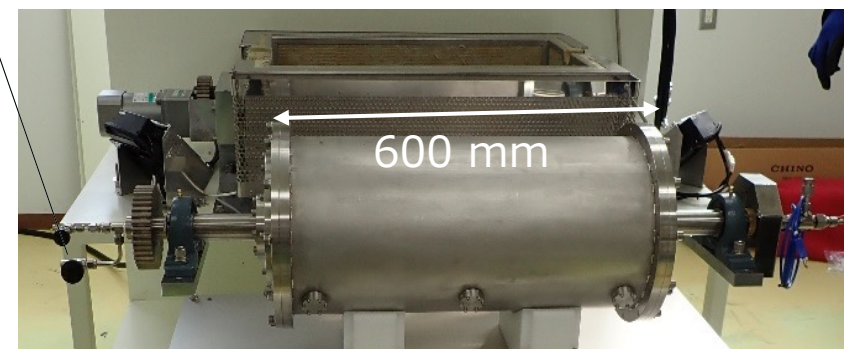
データロガー
(反応器内温度、圧力、
モーター電力消費)

加熱炉
(本研究では不使用)

モーター

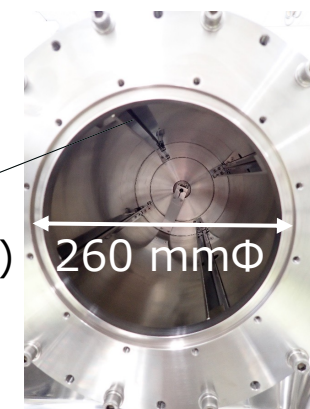


装置全体



反応器内部

邪魔板
(本研究では2枚)



装置仕様

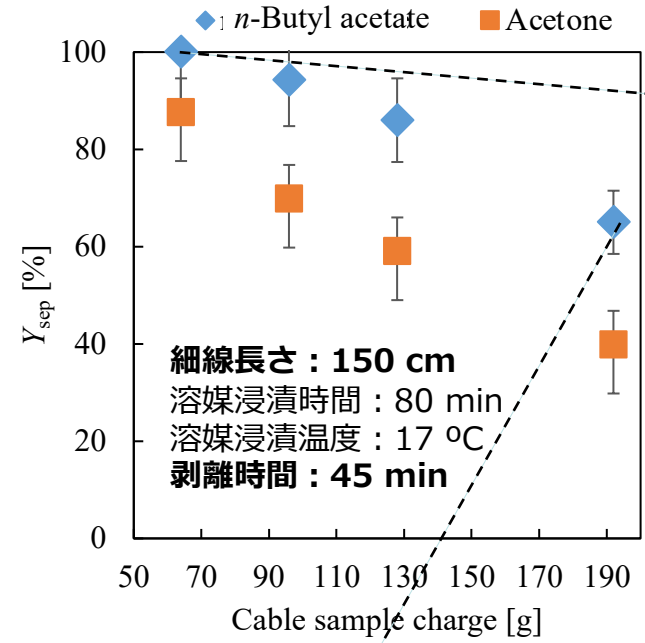
反応容器：SUS316製、内径260 mm、容器長さ600 mm

反応器容積：**小型ミル容積の約10倍 (32 L)**

モーター：最大トルク 32N・m (最大回転速度35 rpm)

データ取込：**モーター電圧・電流、回転速度、容器内温度・圧力**

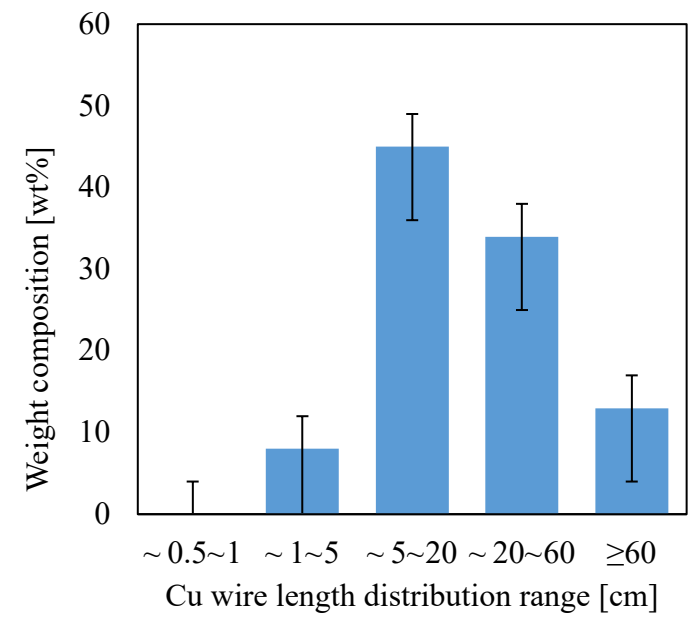
剥離率と処理量の関係



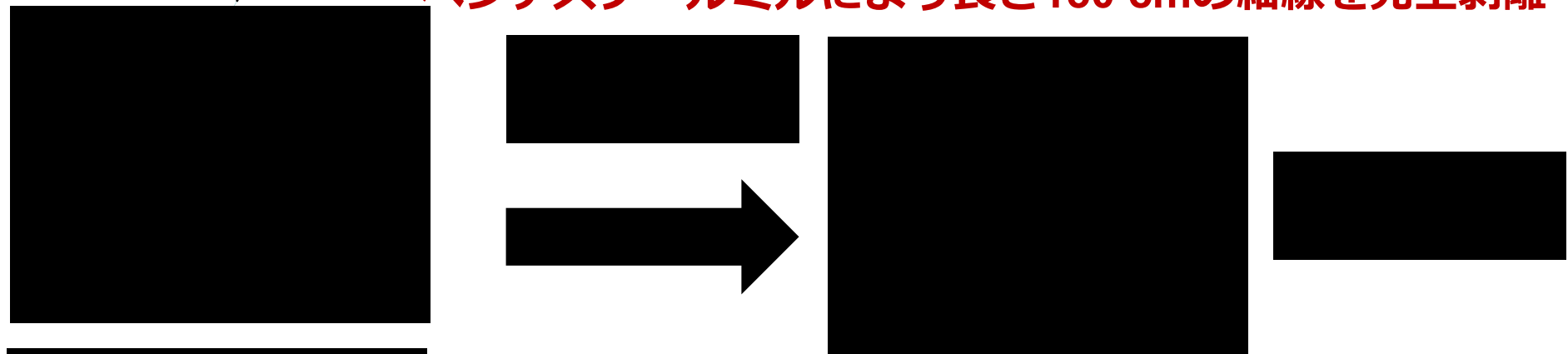
100%剥離時の試料写真



回収銅線の長さ分布



ベンチスケールミルにより長さ150 cmの細線を完全剥離

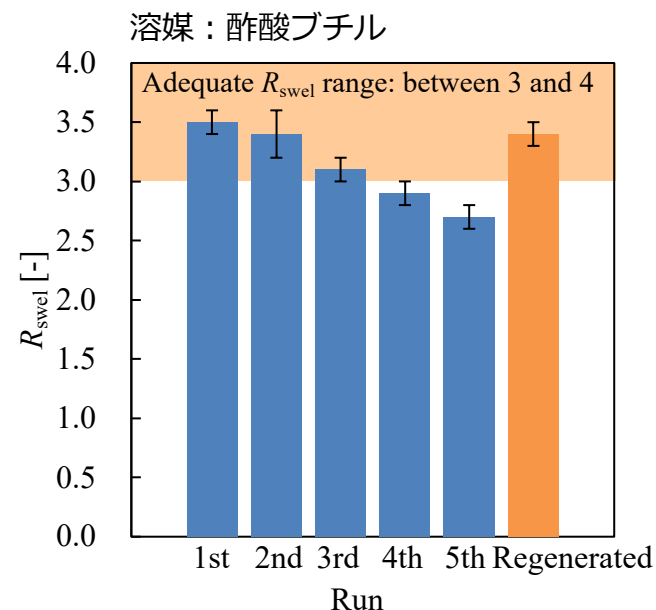


更なる処理量増大・スケールアップが期待できる結果

各剥離手法における溶媒回収率・可塑剤回収率

試験方法	剥離温度	溶媒回収位置	溶媒回収率 [%]		DINP回収率 [%]	
			Acetone	<i>n</i> -Butyl acetate	Acetone	<i>n</i> -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	<i>n</i> -Butyl acetate	Acetone	<i>n</i> -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	—	—

溶媒繰り返し利用・溶媒再生による膨潤率の変化



- ◆ 溶媒はどちらの手法でも9割以上回収（膨潤に要する溶媒量は約0.8 mL/g-cable）
- ◆ 添加剤はほぼ全量回収
- ◆ 酢酸ブチル中のDINP濃度が約4 wt%に蓄積した時、剥離に理想的な膨潤率 3 を下回る
→溶媒の蒸留再生により膨潤率復活、膨潤溶媒として再利用可能

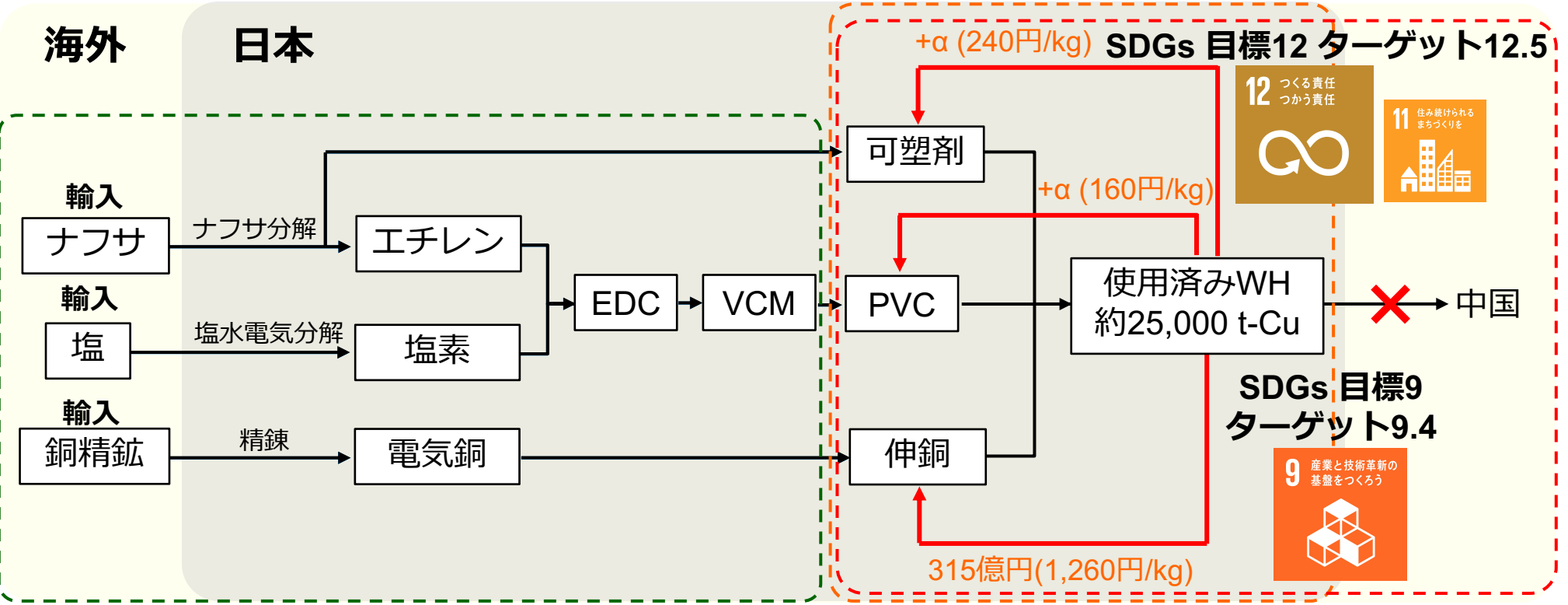
5 - 2. 環境政策等への貢献

行政ニーズ・環境政策・環境産業・SDGsへの貢献

既存の物質フロー： \longrightarrow

本技術により新たに生まれる物質フロー： \longrightarrow

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)、プラスチック資源循環戦略



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) 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)

6. 研究成果の発表状況

誌上発表<査読付論文> : 4報

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> : 3報

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」

特許 : 1件

1. 高橋憲史、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

受賞 : 1件

1. 熊谷将吾、令和4年度文部科学大臣表彰 若手科学者賞

依頼・招待講演：7件

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：5件

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”

「国民との科学・技術対話」の実施：2件

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）