[課題番号3RF-1901; 体系的番号JPMEERF20193R01] 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

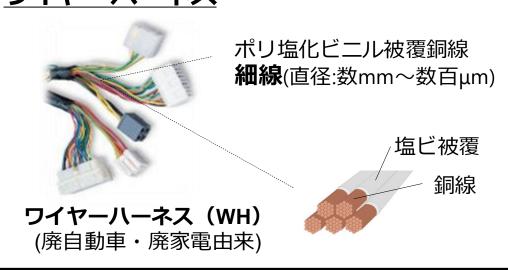


1. はじめに (研究背景等)

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







国内廃棄量:約<u>25,000 t/年(銅量ベース)</u>



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

既存のリサイクル手法 : **不適** 剥線処理 既存剥線機が未対応、手作業は低効率 ナゲット処理 塩ビ混入 低品位 カッターミル 破砕 銅混入

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: 935円/kg 486円/kg

一号銅線: 670円/kg 1,287円/kg

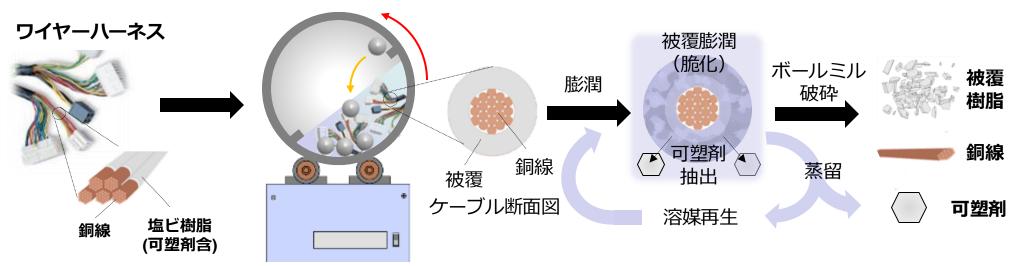
使用済みWHから高品位の銅および被覆樹脂を回収する新技術の開発 本研究



2. 研究開発目的

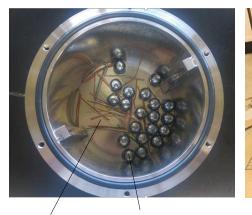
研究開発目的の全体像

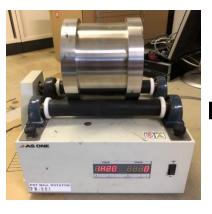




被覆材膨潤(化学的アプローチ)とミル剥離(物理的アプローチ)を融合した ハイブリッド手法の開発

ラボスケール





<u>ベンチスケール</u>





600 mm

WHケーブル ボール



3. 研究目標

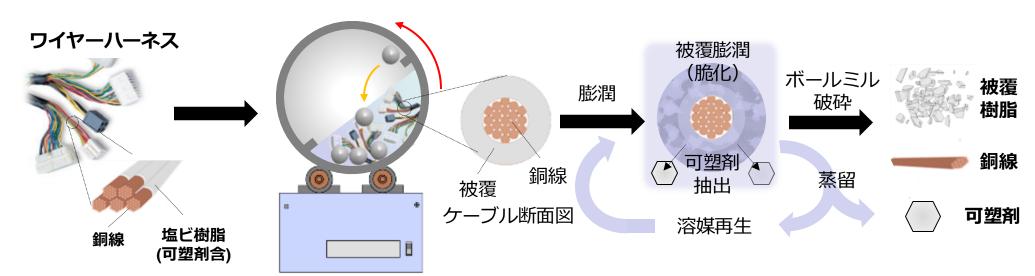
研究目標



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。



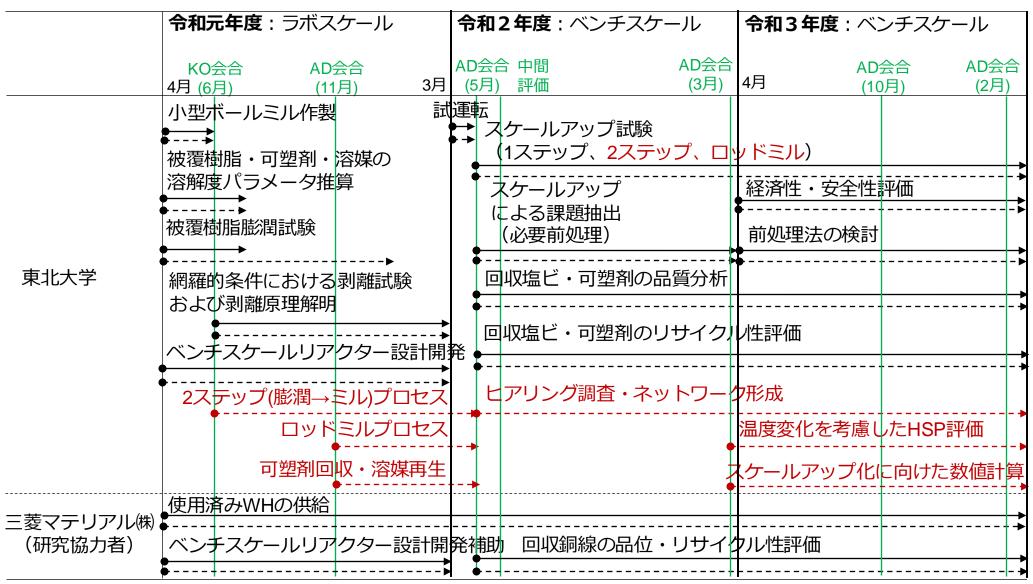


4. 研究開発内容

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・



5. 研究成果



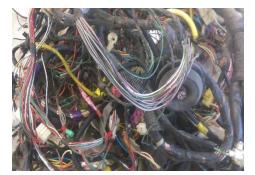
5-1. 成果の概要

本研究開発に用いた使用済みWHの化学組成分析

Sci. Rep., 10, 10754 (2020)



使用済みWHの前処理

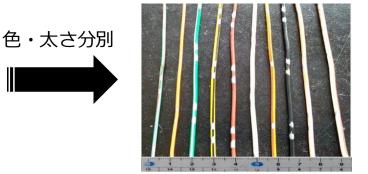


使用済み自動車WH 2台分調達



細線の回収





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

使用済みWHの組成分析結果

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

溶媒-PVC間および溶媒-可塑剤間のHSP距離算出

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



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)

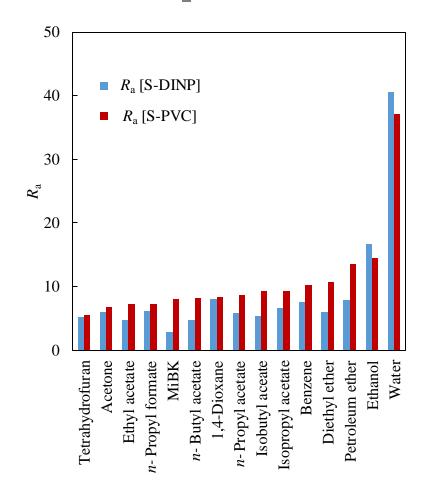
邺

溶媒-PVC間HSP距離

	Density ^a	Boiling _	HSPs ^b [MPa ^{1/2}]		
Material/solvent	[g/mL]	point [°C]	$\delta_{ m d}$	$\delta_{ m p}$	$\delta_{ m h}$
PVC	1.36-1.4	<u>c</u>	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
n-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

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

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



Solvent

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

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

溶媒-PVC間HSP距離



選択溶媒による被覆材膨潤率(R_{swel})

 $R_{\text{swel}}[-] = V/V_0$ 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... = 3.0~3.5)

一件にすり、ション・一般は	$2(N_{\text{swel}} - 3.0^{-3})$	1.3)			
	Volume	etric swellin	g ratio ($R_{\rm swe}$	el) [-] 溶	
Solvent	20 min	40 min	60 min	80 min	50
	(18 °C)	(18 °C)	(18 °C)	(18 °C)	
THF	Dissolution				40 - R _a [S-PVC]
Acetone	1.9 ± 0.1^{a}	2.4 ± 0.0	2.9 ± 0.0	3.0 ± 0.0	I Aa [S-1 VC]
Ethyl acetate	1.7 ± 0.1	1.9 ± 0.1	2.1 ± 0.1	2.5 ± 0.0	20
<i>n</i> -Propyl formate	2.3 ± 0.1	2.8 ± 0.0	2.9 ± 0.1	3.0 ± 0.0	30
MiBK	Partial dissolu	tion			7 8
n-Butyl acetate	2.4 ± 0.0	3.1 ± 0.0	3.4 ± 0.1	3.5 ± 0.1	20
1,4-Dioxane	2.2 ± 0.0	2.9 ± 0.0	3.3 ± 0.0	3.3 ± 0.0	R _a [S-PVC] = 6~9程度
n-Propyl acetate	2.8 ± 0.0	3.3 ± 0.0	3.3 ± 0.0	3.3 ± 0.1	10
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	rahydrofuran Acetone Ethyl acetate opyl formate MiBK Butyl acetate 1,4-Dioxane ropyl acetate obutyl acetate bottyl acetate Dottyl acetate ropyl acetate ropyl acetate Encopyl acetate Benzene Benzene Diethyl ether roleum ether Ethanol
Diethyl ether	0.9 ± 0.0	0.9 ± 0.0	0.9 ± 0.1	0.9 ± 0.0	ydro Ac Ac yl ac yl ac yl ac yl ac tyl a tyl ac tyl ac tyl ac tyl ac tyl ac Ber thyl
Petroleum ether	1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0	0.9 ± 0.0	Tetrahydrofuran Acetone Ethyl acetate n-Propyl formate MiBK n-Butyl acetate 1,4-Dioxane n-Propyl acetate Isobutyl aceate Bonzene Benzene Diethyl ether Petroleum ether Ethanol
Ethanol	1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0	Tennella Iso
Water	1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0	Solvent

^aStandard deviation determined from ten results of 10 experiments.

湿式ボールミル法(1ステップボールミル法)のフロー

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



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

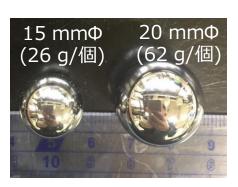
・溶媒(可塑剤含)



ボールミル内部



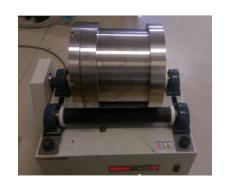
所定の長さに 裁断したケーブル



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

$$Y_{\rm sep}[\%] = (\frac{w_{\rm sep}}{w_{\rm I}}) \times 100\%$$

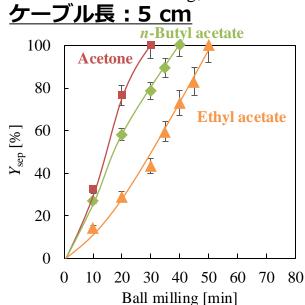
 Y_{sep} : 被覆材剥離率 [%] w_{sep} : 剥離した被覆材+銅線重量[g] w_{I} : 全被覆材+銅線重量 [g]

1ステップボールミル法による剥離試験結果

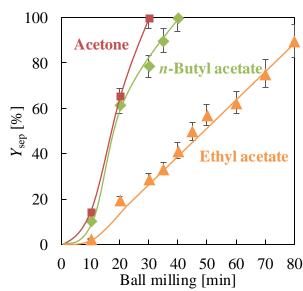
J. Mater. Cycles Waste Manag., 23, 461 (2021)、特開2021-100394



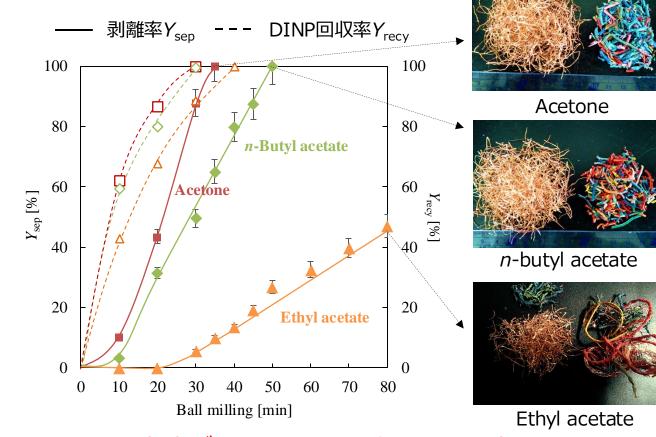
実験条件: 試料: 12.8 g; 溶媒: 100 mL; ミル回転速度: 45 rpm; 球: 20 mmΦ×20個



<u>ケーブル長: 10 cm</u>



<u>ケーブル長: 20 cm</u>



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

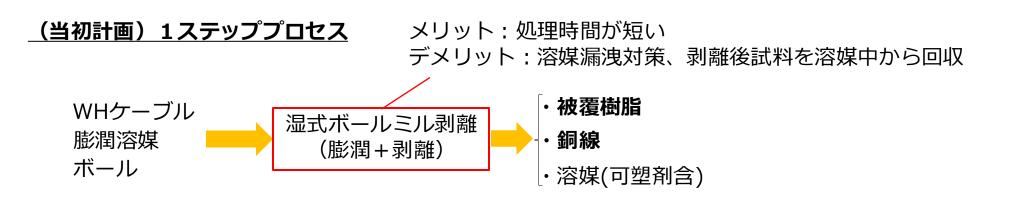
(前推進費成果:1 cmのケーブル剥離完了に約1時間)

ラボスケールミルにより当初数値目標達成

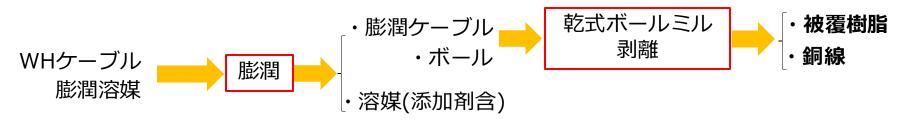
(追加検討) 2ステップボールミル法の開発



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?



(追加検討) 2ステッププロセス



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

(追加検討) 2ステップボールミル法による剥離試験結果

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



<u>膨潤溶媒の影響</u>

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

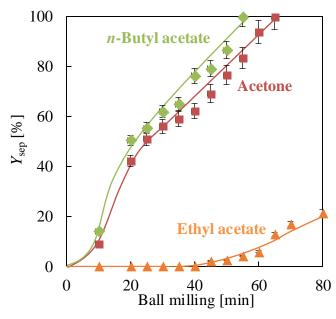
5 cmケーブル 12.8 g

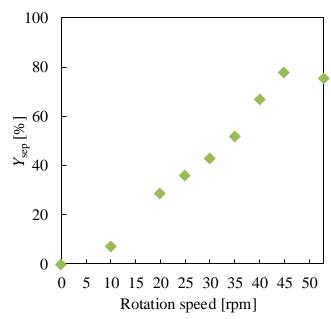
ミル: 20 mmΦ×20球、40 min

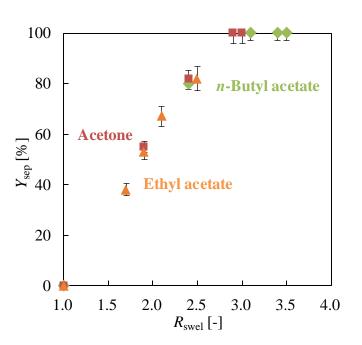
<u>剥離率(Y_{sep})と 膨潤率(R_{swel})の関係</u>

試料:膨潤済5 cmケーブル 12.8 g

三ル: 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

(追加検討) 2ステップロッドミル法による剥離試験結果

React. Chem. Eng., 5, 1805 (2020)



ロッドミル



45 rpm@ボール→15 rpm@ロッド ミルの回転速度: 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

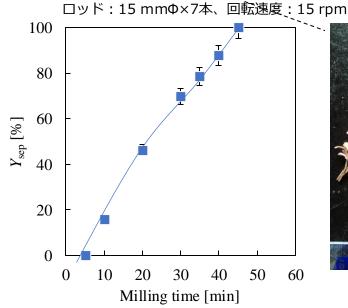
剥離時間の短縮に伴い銅線の破砕を抑制

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

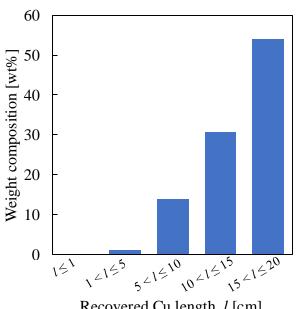
100%剥離時の試料写真

試料: n-butyl acetate 80 min膨潤済 20 cmケーブル 12.8 g





回収銅線の長さ分布



Recovered Cu length, l [cm]

ベンチスケールリアクター開発および装置仕様

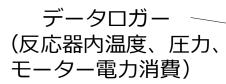
J. Mater. Cycles Waste Manag., 24, 12 (2022)



装置全体外観

液体サンプリングポート





加熱炉 <u></u> (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)

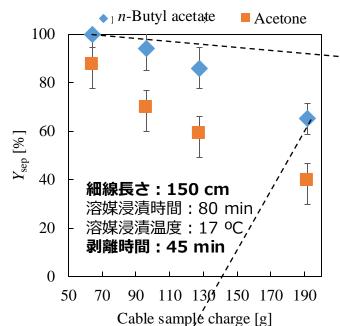
データ取込:モーター電圧・電流、回転速度、容器内温度・圧力

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

J. Mater. Cycles Waste Manag., 24, 12 (2022)



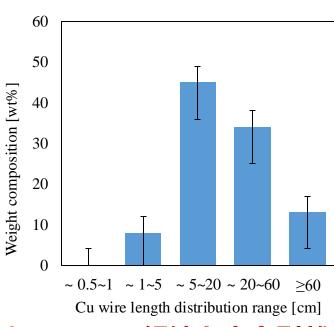
剥離率と処理量の関係



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



10 cmに予備裁断 ボールミルに変更





256 g:完全剥離 (ラボ処理量の20倍)

処理量増大に伴うケーブル絡まり

溶媒再生および可塑剤回収試験

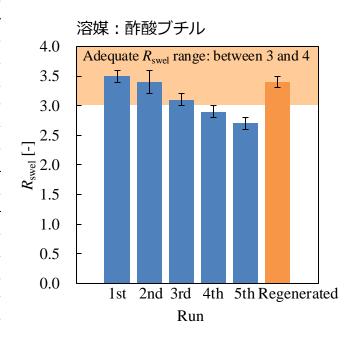
J. Mater. Cycles Waste Manag., 24, 12 (2022)



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 [%]			
DEVISION OF THE	不可叫[[[]]]	/1/// // // // // // // // // // // // /	Acetone n-Butyl acetate		Acetone	n-Butyl acetate	
	17 °C	反応器	85.9	86.5	99.1	98.9	
		被覆材乾燥	10.4	10.8	_	_	
1ステップ		計	96.3	97.3	_	_	
ロッドミル	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 [%]		
120/3/17/37/2		//////////////////////////////////////	Acetone	n-Butyl acetate	Acetone	n-Butyl acetate	
	17 °C	浸漬容器	89.9	90.0	99.6	98.8	
		被覆材乾燥	2.5	5.8	_	<u> </u>	
2ステップ		計	92.4	95.8	_	_	
ロッドミル	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

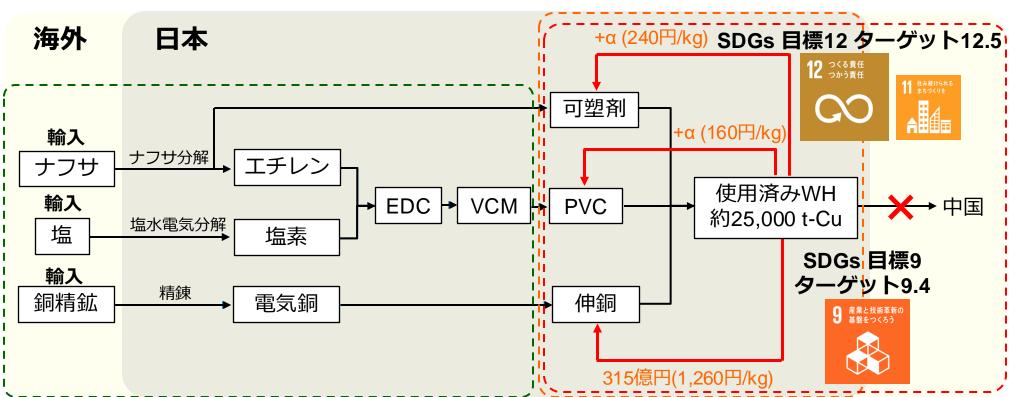
行政ニーズ・環境政策・環境産業・SDGsへの貢献



既存の物質フロー: →→

本技術により新たに生まれる物質フロー: →→

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



6. 研究成果の発表状況

研究成果の発表状況 1/2



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. 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

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

研究成果の発表状況 2/2



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)