補助事業番号　2022M-266
補 助 事 業 名　2022年度　マイクロ波溶融塩加熱によるワイヤハーネスからの
銅回収・再資源化技術の開発研究に関する補助事業
補助事業者名　千葉大学大学院工学研究院　環境リサイクル研究室　和嶋隆昌

1　研究の概要

本事業では、水酸化アルカリ溶融塩の反応を最大限に活用したワイヤハーネスからの銅回収・再資源化技術の実用化を目指し、水酸化アルカリ溶融塩中における被覆樹脂中のハロゲン捕獲、樹脂の炭化・ガス化が起こる処理条件を検討し、高品位な銅線の回収および炭化物残渣の吸着材としての利用を試みた。NaOHとKOHのいずれの混合比の溶融塩を用いても、処理温度400°C以上で1時間以上処理することで被覆と銅線を完全に分離することができ、塩化水素を全く発生させずに残渣重量は10%以下で品位99.9%以上の銅線を回収できた。処理により1%以上の水素ガスが発生し、水酸化カリウムの混合比が高いほど発生量が多かった。300°Cにおいても反応時間を延ばし水酸化カリウムで2時間処理することで被覆と銅線を分離することができた。得られた残渣は市販の活性炭と同等のホルムアルデヒド吸着能を示した。

2　研究の目的と背景

目的:樹脂の熱分解・ガス化・炭化作用と発生ハロゲンガスのアルカリ塩捕獲作用をマイクロ波溶融塩加熱により複合的かつ効率的に起こすことで、廃ワイヤハーネス中の被覆樹脂をハロゲンガスを捕獲しつつガス化・炭化し、混線した銅細線と簡易に炭化した樹脂を分離することで、銅細線の回収と樹脂の炭化物化による利用を可能とする低エネルギーかつ環境にやさしい再資源化技術を開発する。そのため、低温処理が期待される水酸化ナトリウム一水酸化カリウム混合溶融塩を用いてマイクロ波加熱における樹脂の熱分解挙動、ハロゲンガス発生挙動を明らかにする。

背景:　銅細線をポリ塩化ビニルで被覆したワイヤハーネスは、自動車、オートバイや家電など情報化に伴いその利用量は増加している。サプライチェーンの再構築が求められている中、銅は国内リサイクルが求められている金属資源であるが、細線であるため混線した状態で廃棄されることや塩ビ被覆の処理が必要となること、などリサイクルが困難な材料となっている。そのため、ほとんどの廃ワイヤハーネスは中国に輸出されていたが、中国の輸入規制が始まり、国内の金属資源循環が求められ、ワイヤハーネス細線から銅を回収する再資源化技術が望まれている。

3　研究内容

本補助事業の目的を達するために以下の項目について検討を行った。

・アルカリ溶融塩による樹脂成分のハロゲン捕獲・無害化
・アルカリ溶融塩による樹脂成分の炭化・燃料ガス化
・炭化とハロゲン塩の生成による水溶液中での銅線との分離回収
・炭化物の吸着材利用

・マイクロ波アルカリ溶融塩による低温かつ迅速な処理

結果として、水酸化物アルカリ溶融塩を用いることで被覆中のハロゲンガスを捕獲しながら被覆を燃料ガス化し、廃ワイヤハーネスから銅線を効率的に回収する再資源化プロセスを見出した。NaOHとKOHのいずれの混合比の溶融塩を用いても、処理温度400°C以上で1時間以上処理することで被覆と銅線を完全に分離することができ、塩化水素を全く発生させずに残渣重量は10%以下で品位99.9%以上の銅線を回収できた（図1）。処理により1%以上の水素ガスが発生し、水酸化カリウムの混合比が高いほど発生量が多かった（図2）。300°Cにおいても反応時間を延ばし水酸化カリウムで2時間処理することで被覆と銅線を分離することができた。得られた残渣は市販の活性炭と同等のホルムアルデヒド吸着能を示した。マイクロ波加熱により短時間での溶融塩の加熱が可能であり、マイクロ波加熱で溶融塩の効率的な反応が可能となった（図3）。

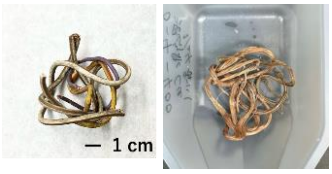

図1　回収銅線

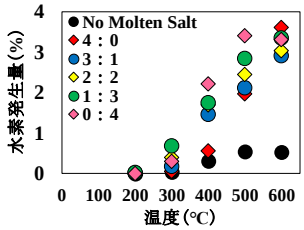

図2　水素発生量

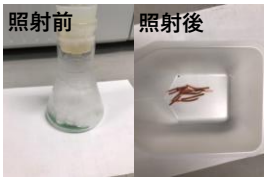

図3　マイクロ波照射

4　本研究が実社会にどう活かされるか—展望

廃ワイヤハーネスからの銅回収では、銅細線から被覆されているポリ塩化ビニル樹脂を効率的に分離する必要がある。その際に、①混線した状態で発生するため被覆の物理的剥離が困難、②処理におけるポリ塩化ビニルに起因する有害なハロゲンガスの発生、が処理を困難にする大きな要因である。本研究では、マイクロ波溶融塩加熱を用いることで、廃ワイヤハーネスのポリ塩化ビニル被覆の燃料ガス・炭化物への転換、発生するハロゲンガスをアルカリ塩として捕獲、樹脂炭化物の水溶液中での自動粉化による銅細線との分離、を可能とする技術を開発に成功した。

本成果はハロゲン含有有機系樹脂の複合材料をハロゲンガスの発生なしに再資源化処理できるため、様々なハロゲン含有有機系廃棄物の再資源化処理やハロゲンを含む廃電子基板などの複合材料からの資源分離・回収処理への適用が可能である。今後、これまで処理が困難であった様々な有機—無機の複合廃棄物の再資源化処理の一角として期待される。

5　教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

水酸化アルカリを用いた廃プラスチックや樹脂の熱分解による油化・ガス化の研究、水酸化物を用いたハロゲンガス捕獲に関する研究、はそれぞれ単独では行われているが、廃ワイヤハーネス被覆に対して熱分解反応とハロゲン捕獲反応を同時に起こして、被覆を無害に簡易に分離できる炭化物化することで銅細線を回収する方法を検討した例は皆無であった。また、反応を効率的に行うためにマイクロ波加熱を導入し、最も効果的な反応を起こす反応機構や装置設計を検討し

た例もなかった。今回の事業で得られた知見を、様々な廃棄物複合材料の再資源化はもとより、単独の無機系廃棄物や有機系廃棄物の効率的な再資源化技術へ活かして、さらなる展開をはかりたい。

６ 本研究にかかわる知財・発表論文等

【発表論文】

1. K. Kagawa, T. Wajima: Copper recovery from waste wire harness using potassium hydroxide, *Proceedings of The 12th International Conference on Geotechnique, Construction Materials and Environment (GEOMATE2022)*, p. 555-558 (2022).
2. T. Wajima: Copper recovery from multiwire tinned cable using pyrolysis with alkali hydroxide, *Proceedings of Copper 2022*, vol.9, 87-99 (2022).
3. T. Wajima: Copper recovery from multiwire tinned cable using sodium hydroxide, *Proceedings of 4th International Symposium on Engineering and Technology Innovation (ISBENS2023)*, p. 204-215 (2023).

【学会発表】

1. T. Wajima: Copper recovery from multiwire tinned cable using pyrolysis with alkali hydroxide, Copper 2022, online (2022/11/13-17)
2. K. Kagawa, T. Wajima: Copper recovery from waste wire harness using potassium hydroxide, The 12th International Conference on Geotechnique, Construction Materials and Environment (GEOMATE2022), Bangkok (2022/11/22-24)
3. T. Wajima: Copper recovery from multiwire tinned cable using sodium hydroxide, 4th International Symposium on Engineering and Technology Innovation (ISBENS2023), Okinawa (2023/7/26-28)

７ 補助事業に係る成果物

（１）補助事業により作成したもの

研究報告書　2022年度　マイクロ波溶融塩加熱によるワイヤハーネスからの銅回収・再資源化技術の開発研究に関する補助事業

（https://wajima-lab.tu.chiba-u.ac.jp/JKA_REPORT2.pdf）

（２）（１）以外で当事業において作成したもの

なし

８ 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 千葉大学大学院工学研究院　環境リサイクル研究室
（チバダイガクダイガクインコウガクケンキュウイン　カンキョウリサイクルケンキュウシツ）
住　　所: 〒263-8522
千葉市稲毛区弥生町1-33
担 当 者: 准教授・和嶋隆昌（ワジマタカアキ）
担 当 部 署： 物質科学コース（ブッシツカガクコース）
Ｅ－ｍａｉｌ： wajima@chiba-u.jp
ＵＲＬ： https://wajima-lab.tu.chiba-u.ac.jp/