

研究報告書

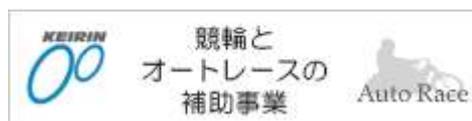
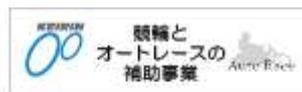
2022 年度

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

令和 6 年 6 月

千葉大学大学院工学研究院

准教授 和嶋隆昌



目次

背景と目的	1
水酸化ナトリウム溶液・水酸化カリウム溶液への浸漬による廃ワイヤハーネス処理	3
実験方法	3
実験結果	5
水酸化ナトリウム・水酸化カリウム混合溶融塩による廃ワイヤハーネス処理-1.....	15
実験方法	15
実験結果	17
水酸化ナトリウム・水酸化カリウム混合溶融塩による廃ワイヤハーネス処理-2.....	22
実験方法	22
実験結果	23
廃ワイヤハーネスのマイクロ波加熱による溶融塩処理	33
まとめ	40
成果一覧	41

1. 背景と目的

ワイヤハーネスは、主にポリ塩化ビニル(PVC)で直径数 mm～数百 μm の細線を被覆した雑線であり、自動車・オートバイや廃家電に由来し、国内において銅量ベースで年間約 2 万 5 千トン廃棄されている。ワイヤハーネスは銅線軸が細く銅の回収率が低いため国内では採算性が悪く、これまでは大半を中国に輸出していたが、近年、中国で雑廃線を輸入禁止対象としたため、ワイヤハーネスの国内滞留が深刻化しはじめている。

しかしながら、ワイヤハーネスに対応する既存のリサイクル技術は、混線したワイヤハーネスの手選別作業の人的コスト、処理による銅線の品位の低下、塩ビが産業廃棄物となり処理費が必要、など多くの問題があり、国内でのリサイクルを現状の技術で成り立たせるのは困難な状況にある。さらに、現在、ハイブリッド車や電気自動車などワイヤハーネスの搭載量が多い自動車の普及が進んでおり、今後、ワイヤハーネスの廃棄量の増加とともに銅リサイクルの必要性も増加すると推測され、対応できる新たなリサイクル技術が求められている。

申請者は、タンタルコンデンサや IC チップなどにおいて、回収ターゲットである金属部位を被覆したモールド樹脂を水酸化ナトリウム共存下で熱分解することで、水酸化ナトリウム熔融塩による熱分解の促進による発生ガス中の水素量増加による燃料ガス回収、樹脂の効率的炭化による強度低下と簡易な粉化、ハロゲンのアルカリ塩としての捕獲、が同時に起こることを確認しており、これによりモールド樹脂中の金属部位を簡易に回収することに成功している。問題となっているワイヤハーネスは、被覆部分がタンタルコンデンサや IC チップよりも少ないため、少量の水酸化ナトリウムで処理できると考えられ、低コストの処理が期待できる。さらに、マイクロ波加熱水酸化アルカリ熔融塩で廃ガラス繊維強化樹脂を高効率に炭化・粉化し再資源化することに成功している（添付論文）。これらの結果から、マイクロ波熔融塩処理を用いて混線したワイヤハーネスを迅速・簡易かつ大量に処理ができハロゲンガスはもとより二酸化炭素も排出されない環境調和型の金属回収プロセスを実現できる可能性がある。

このプロセスを実現させるためには、実際にワイヤハーネスを用いてマイクロ波熔融塩加熱による被覆の無害化・熱分解反応と銅回収への影響、得られた炭化物の利用を目指した物性評価、端子などの夾雑物存在混線の処理への適用、について検討する必要がある。

細かい細線からなり PVC などの被覆樹脂からの有害なハロゲンガスの発生のため銅線の回収・再資源化が困難なワイヤハーネス細線をマイクロ波アルカリ熔融塩加熱を活用することで効率的に銅線の分離回収と樹脂の無害化・再資源化を達成する新たな技術開発を目的とする。

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う。

- ・アルカリ熔融塩による樹脂成分のハロゲン捕獲・無害化
- ・アルカリ熔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

主な目標値を以下に示す。

- ・残渣重量：3分の1以下
- ・発生ガス量：水素濃度1%以上
- ・ハロゲン捕獲量：100%
- ・炭化物性能：市販品の80%以上
- ・銅品位：99.9%以上

本研究の処理による熱分解の指標として重量が3分の1になる反応を目指す。これは銅線を約30%含み、残りの被覆樹脂が熱分解で重量が半分になると考えられるため、反応が十分に起これば炭化物残渣は約3分の1になるためである。発生ガスは、燃料として利用可能な水素濃度1%以上を指標とし、ハロゲンガスは100%捕獲する必要があるため100%を指標とする。炭化物性能は市販品の80%、銅品位は銅リサイクルでもとめられる99.9%の品位を設定している。

これらの結果を用いて、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・再資源化技術の可能性を検討する。

2. 水酸化ナトリウム溶液・水酸化カリウム溶液への浸漬による廃ワイヤハーネス処理

2.1 実験方法

本研究では、企業から提供いただいたワイヤハーネスを用いた。使用した試料の写真と組成を図1、表1に示す。なお、銅線含有量は被覆をカッターで切除して取り除き、銅線の重量を測定して計算した。被覆部分は、エネルギー分散型X線分光器(EDS)で分析した。回収する銅線は40.5%と試料の約4割を占める。被覆の中には、塩ビに起因するCl、C、Oと難燃剤に起因するO、Al、Ca、Si、Mgが含まれていた。



表1 廃ワイヤハーネス試料の組成

Compound	Cu	Covering						
		Cl	C	O	Al	Ca	Si	Mg
Content (%)	40.5	5.1	38.9	11.3	0.7	2.7	0.6	0.3

図1 廃ワイヤハーネス試料

水酸化物を固体または粉末で試料に添加すると試料全体と接触せず局所的な反応になる。全体に均一な反応を起こすために所定の濃度の溶液として添加し、乾燥させて水を飛ばすことで試料に対して均一な被覆・添加を行った(図2)。0-4 M水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム溶液(5 mL)を廃ワイヤハーネス(3 g)とともに反応器に入れ、溶液に浸漬させた。反応器を15 minで140 °Cまで昇温し、そこから140 °Cで15 min保温することで、溶液の溶媒である水を蒸発させて、0-20 mmolの水酸化物をワイヤハーネスに被覆・共存させた。その後、反応器に蓋をして140 °Cを保ったまま、窒素ガスを200 mL/minで15 min反応器内に流して反応器内を窒素ガスで置換した。

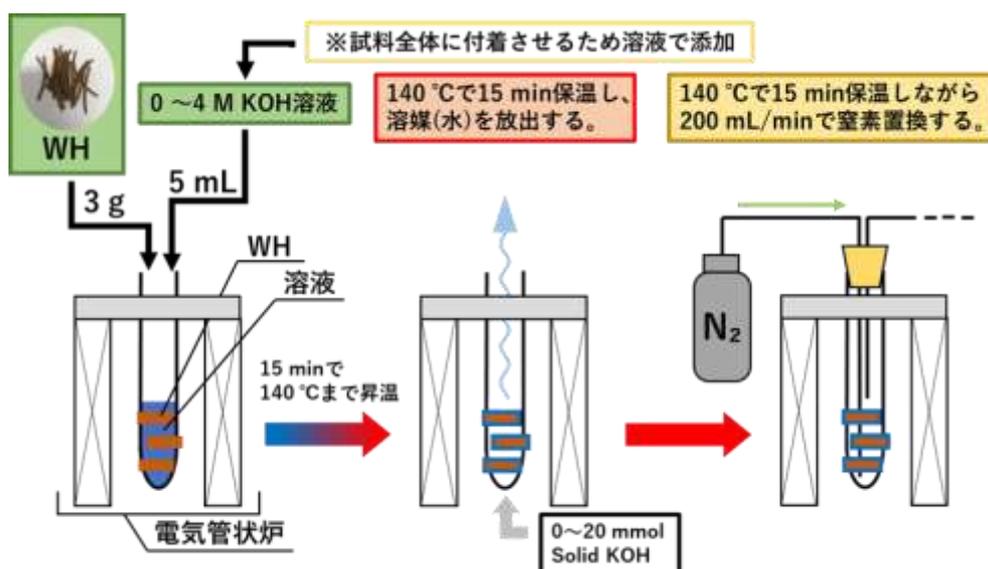


図2 水酸化物の被覆処理 (KOHの例)

置換を終えた後、被覆処理後の試料を以下のように加熱し熱分解を行った(図3)。窒素ガスの流量を20 mL/minに変え、窒素雰囲気下において45 minで500 °Cまで昇温した。昇温を終えた後、30 min自然放冷した。加熱中に発生したハロゲンガスは0.1 Mの水酸化ナトリウム溶液(200 mL)で捕集し、非凝縮性ガス(H₂、CH₄)はガスパックで回収した。ハロゲンガスを捕集した水酸化ナトリウム溶液中の塩素濃度は、塩素イオンメーター(CL-10Z、KRK)で測定し、塩化水素ガス発生量を(3)式で計算した。

$$G = \frac{C \times L}{M} \quad (3)$$

G : 塩素発生量(mg/g)、C : 測定した塩素濃度(mg/L)、L : 溶液量(L)、
M : ワイヤハーネス重量(g)

非凝縮性ガスを回収したガスパックは、ガスクロマトグラフ(GC-8A、Shimadzu)で分析を行った。加熱後の残渣を反応器内から取り出し、100 mLの蒸留水に入れ、攪拌機で40 °Cで1 h攪拌した。攪拌中は1 minごとに様子を観察した。攪拌終了後、濾過することで濾液と残渣に分離し、残渣は十分に乾燥させた後、穴径2 mmの篩で分級することで炭化物と銅線を分離した。得られた濾液はpHをpHメーター(LAQUA、F-72)で測定し、塩素濃度を塩素イオンメーターで測定した。残渣への塩化水素ガス捕獲量を(4)式で計算した。

$$R = \frac{C \times L}{M} \quad (4)$$

R : 塩素捕獲量(mg/g)、C : 測定した塩素濃度(mg/L)、L : 溶液量(L)、
M : ワイヤハーネス重量(g)

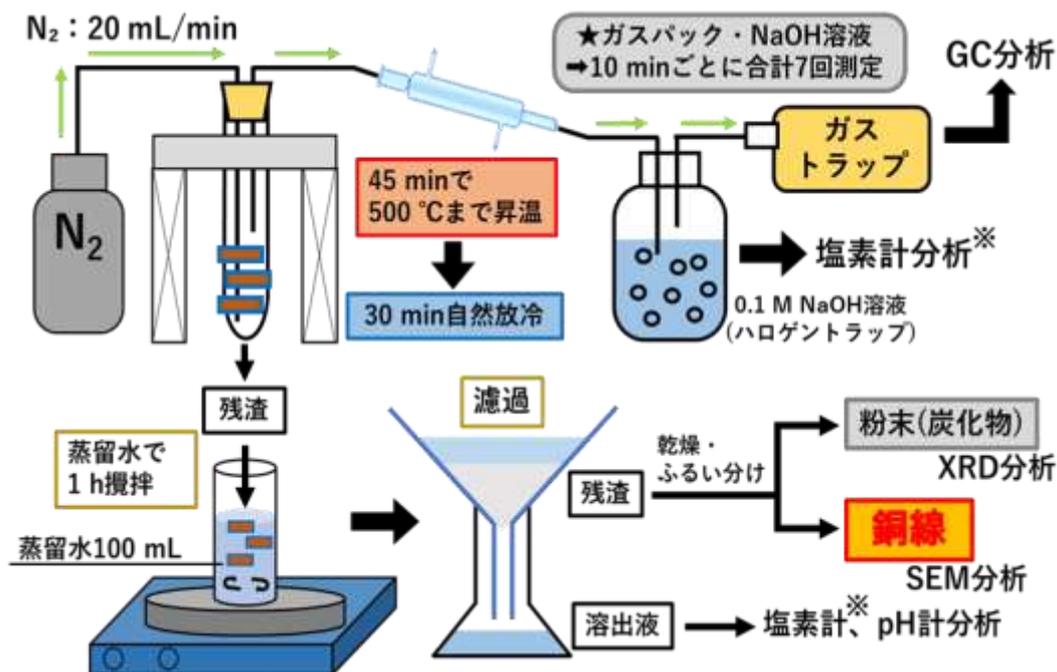


図3 実験手順

2.2 実験結果

各KOH添加量での塩素発生量を図4に示す。無添加と0 mmolでは、塩化水素ガスの発生量は無添加が39.0 mg/g、0 mmolが39.6 mg/gであり、ほぼ同じであった。このことより、無添加と0 mmol(蒸留水)添加では同様の現象が起きたと考えられる。試料の組成から計算される理論値は61.2 mg/gであり、約20 mg/gほど理論値より小さかった。20 mg/g分の塩素は残渣に残存していると考えられる。無添加、0 mmol、5 mmol、10 mmolでは300 °C付近で発生量のピークを示し、500 °Cではほとんど発生は見られなかった。このことから、ワイヤハーネスを熱分解すると被覆に含まれる塩素の大部分は300 °C付近までに塩化水素として発生したと考えられる。添加量の増加に伴って塩化水素ガスの発生量は減少する傾向を示し、20 mmolの添加では発生はほとんど見られなかった。添加量の増加に伴って塩素捕獲能は向上すると考えられる。

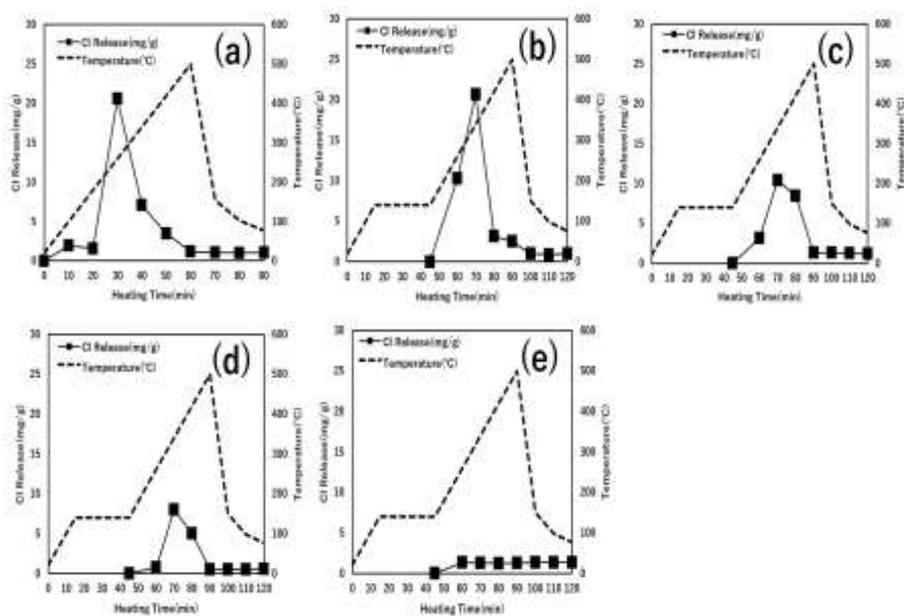


図4 各KOH添加量での塩素発生量 : (a) 無添加、(b) 0 mmol、(c) 5 mmol、(d) 10 mmol、(e) 20 mmol

各KOH添加量での水素・メタンの発生量を図5に示す。無添加と0 mmolでは水素・メタンとも発生量には大きな差はなかった。いずれの添加量においても、水素・メタンはともに400 °C付近までは発生はほとんど確認されず、500 °C付近で発生量のピークを示した。

水素の発生量は、0 mmolと比較して5 mmol、10 mmolの添加ではわずかに増加し、20 mmolの添加で大きく増加した。20 mmolの添加においては、水酸化カリウムが被覆のガス化を促進したと考えられる。図4を見ると、10 mmolの添加までは塩化水素ガスの発生は見られるが、20 mmolの添加では塩化水素ガスの発生が見られなくなっていることから、20 mmolの水酸化カリウムで塩化水素ガスを十分に捕獲し、捕獲に寄与しなかった水酸化カリウムが被覆のガス化の促進に寄与したと考えられる。

一方でメタンの発生量は、すべての添加でほとんど等しい値を示している。水酸化カリウムの添加量の増加はメタンの発生量の増加には影響を及ぼさないとと言える。

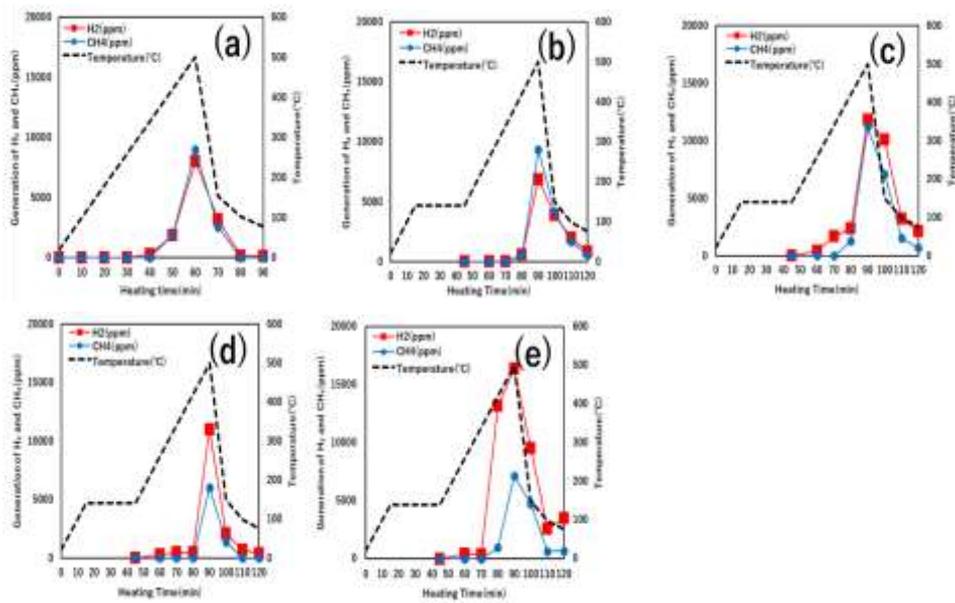


図5 各KOH添加量での水素・メタンの発生量：(a) 無添加、(b) 0 mmol、(c) 5 mmol、(d) 10 mmol、(e) 20 mmol

各KOH添加量での熱分解で得られた残渣の攪拌後、乾燥・篩分けによって得られた炭化物のXRDパターンを図6に示す。20 mmolの添加によって得られた残渣の水洗前のXRDパターンからはSylvite(KCl)のピークが確認されたが、水洗後のXRDパターンからはいずれの添加量においてもSylvite(KCl)のピークは確認されず、Calcite(CaCO_3)、Corundum(Al_2O_3)、Quartz(SiO_2)のピークが確認された。水酸化カリウムが塩化水素ガスを捕獲して塩化カリウムが生成されたが、攪拌によって塩化カリウムが溶出するためと考えられる。

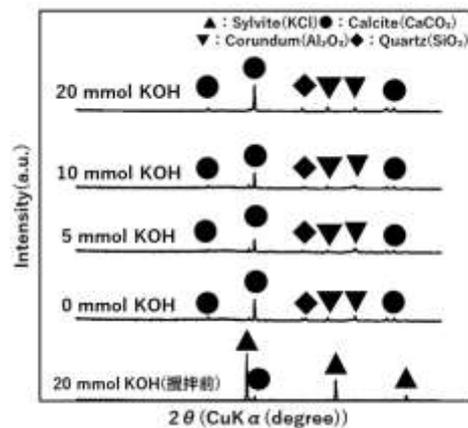


図6 各KOH添加量の熱分解で得られた残渣の攪拌後、乾燥・篩分けによって得られた炭化物のXRDパターン

各KOH添加量での熱分解直後の残渣の様子を図7に示す。視認できる銅線を赤丸で示している。無添加の残渣の様子と0 mmolの残渣の様子は大きく変わらず、銅線は黒くて細かい粒状の炭化物に覆われていた。水酸化カリウムを添加したときの残渣では、いずれも炭化物が乾いた固まりとなって銅線を覆っており、添加量の増加にともなって残渣の炭化物の色が灰色に近づいていた。これは図6から考えると、水酸化カリウムが塩化水素ガスを捕獲することで、白色である塩化カリウムとなって残渣に残存しているためと考えられる。



図7 各KOH添加量での熱分解直後の残渣の様子：(a) 無添加、(b) 0 mmol、(c) 5 mmol、(d) 10 mmol、(e) 20 mmol

各KOH添加量での熱分解によって得られた残渣を蒸留水に入れて攪拌した様子を図8に示す。10分後では、0 mmolの残渣を入れた溶液では残渣が完全に分散せず半透明であったが、5 mmol、10 mmol、20 mmolの残渣を入れた溶液では、10分後には残渣が分散し、溶液は黒くなった。これは、5 mmol、10 mmol、20 mmolの添加によって得られた残渣には、水酸化カリウムが塩化水素ガスを捕獲することによって生成した、水溶性の塩化カリウムが含まれた状態で炭化しているため、短時間の攪拌で塩化カリウムの溶解により炭化物が分散したと考えられる。ただし、0 mmolの残渣を入れた溶液でも、20分後には残渣は分散し、溶液が黒くなった。



図8 各KOH添加量での熱分解によって得られた残渣を蒸留水に入れて攪拌した様子：(a) 0 mmol-10分後、(b) 5 mmol-10分後、(c) 10 mmol-10分後、(d) 20 mmol-10分後、(e) 0 mmol-20分後

各KOH添加量での熱分解後の残渣を水洗した濾液から測定したpHと計算した塩素捕獲量を図9に示す。塩素捕獲量は水酸化カリウムの添加量の増加に従って高くなった。これは、水酸化カリウムが塩素を捕獲して残渣に塩化カリウムとして残存し、攪拌によ

って溶出したためと考えられる。なお、いずれの添加量においても塩素発生量と塩素捕獲量の和はおよそ60 mg/gであり、マスバランスは確保できている。

pHは10 mmolの添加までは大きな変化は見られなかったが、20 mmolの添加でpHは上昇した。これは、添加した水酸化カリウムの一部が塩化水素ガスと反応せず、未反応のまま残渣に残存したためと考えられる。そのため、残存した水酸化カリウムが被覆のガス化を促進し、20 mmolの添加において水素の発生量の増加がみられたと考えられる。

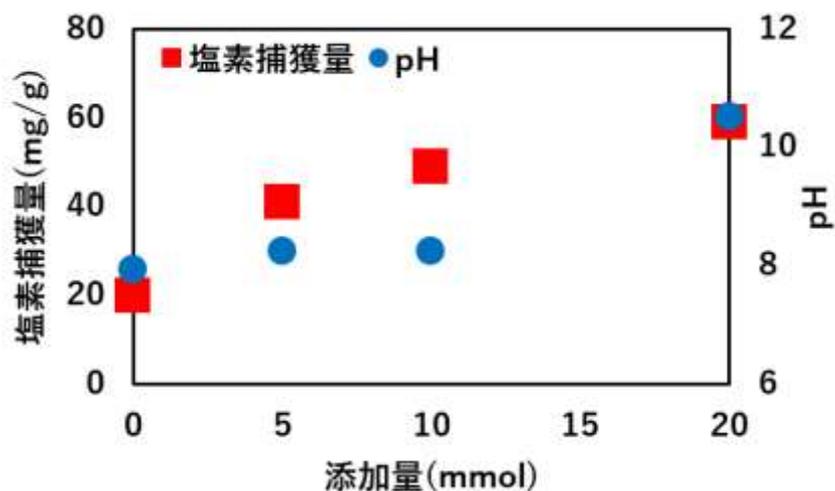


図9 各KOH添加量での熱分解後の残渣を水洗した濾液から測定したpHと計算した塩素捕獲量

各KOH添加量での熱分解で得られた残渣の攪拌後、乾燥・篩分けによって得られた銅線の様子を図10に示す。0 mmolの銅線では、水洗しても炭化物が剥離せず表面が黒かったが、5 mmol、10 mmol、20 mmolの添加による熱分解によって得られた銅線は、水洗することで銅線の表面から炭化物が剥離し、特に20 mmolの添加では銅特有の金属光沢が確認できた。

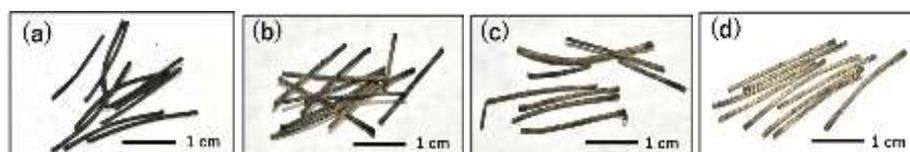


図10 各KOH添加量に依る熱分解で得られた残渣の攪拌後、乾燥・篩分けによって得られた銅線の様子：(a) 0 mmol、(b) 5 mmol、(c) 10 mmol、(d) 20 mmol

各KOH添加量での熱分解で得られた残渣の攪拌後、乾燥・篩分けによって得られた銅線の表面のSEM画像を図11に示す。0 mmolの熱分解で得られた銅線には、炭化物が銅線の表面を厚く覆っており、ところどころには固まりになった炭化物が付着し、水洗しても炭化物がはがれていない様子が確認された。添加量の増加に伴って炭化物が銅線の表

面に付着している様子は見られなくなり、20 mmolの添加によって得られた銅線の表面には炭化物はほとんど付着していなかった。

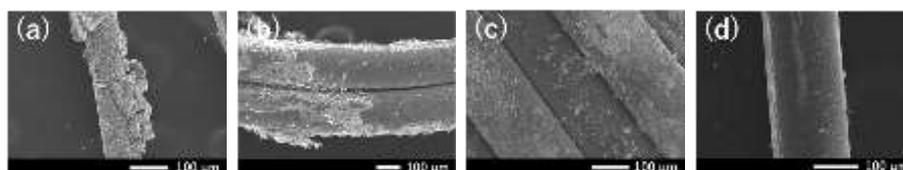


図11 各KOH添加量での熱分解によって得られた残渣を攪拌し、乾燥・篩分けによって得られた銅線の表面のSEM画像：(a) 0 mmol、(b) 5 mmol、(c) 10 mmol、(d) 20 mmol

各NaOH添加量での塩素発生量を図12に示す。無添加と0 mmolでは、発生量の合計は無添加が39.0 mg/g、0 mmolが39.6 mg/gであり、大きな差はなかった。試料の組成から計算される理論値は61.2 mg/gであるため、それぞれ約20 mg/gほど残渣に残存していると考えられる。これは、水酸化カリウムの場合と同様である。無添加、0 mmol、5 mmol、10 mmolでは300 °C付近で発生量のピークを示し、500 °Cではほとんど発生は見られなかった。添加量の増加に伴って発生量は減少する傾向を示し、20 mmolの添加では発生はほとんど見られなかった。添加量の増加に伴って塩素捕獲能は向上すると考えられる。

水酸化カリウムを添加したときと比較すると、大きな違いは見られなかった。塩素の捕獲に関して、水酸化カリウムと水酸化ナトリウムは同様の効果を示した。

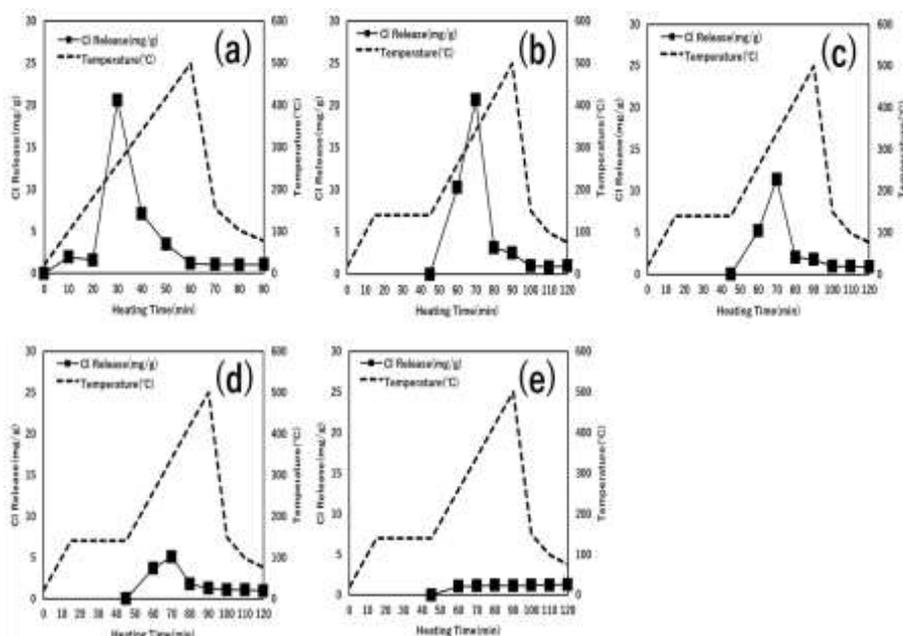


図12 各NaOH添加量での塩素発生量：(a) 無添加、(b) 0 mmol、(c) 5 mmol、(d) 10 mmol、(e) 20 mmol

各NaOH添加量での水素・メタンの発生量を図13に示す。無添加と0 mmolでは水素・メタンとも発生量には大きな差はなかった。いずれの添加量においても、水素・メタンはともに400 °C付近までは発生はほとんど確認されず、500 °C付近で発生量のピークを示した。

水素の発生量は、10 mmolの添加までは大きく変わらないが、20 mmolの添加では大きく増加した。20 mmolの添加においては水酸化ナトリウムが被覆のガス化を促進したと考えられる。図12を見ると、10 mmolの添加までは塩化水素ガスの発生が見られるが、20 mmolの添加では塩化水素ガスの発生が見られなくなっている。20 mmolの水酸化ナトリウムで塩化水素ガスを十分に捕獲し、捕獲に寄与しなかった水酸化ナトリウムが被覆のガス化の促進に寄与したと考えられる。また、水酸化カリウムを添加したときと水酸化ナトリウムを添加したときでは20 mmolの添加での発生量が水酸化カリウムを添加したときの方が多ことから、被覆のガス化には水酸化カリウムの方が有利であると考えられる。

一方でメタンの発生量は、0 mmolの添加と20 mmolの添加でほとんど等しい値を示した。水酸化ナトリウムの添加量の増加はメタンの発生量の増加には影響を及ぼさないと考えられる。水酸化カリウムを添加したときと比較すると、大きな違いは見られなかった。

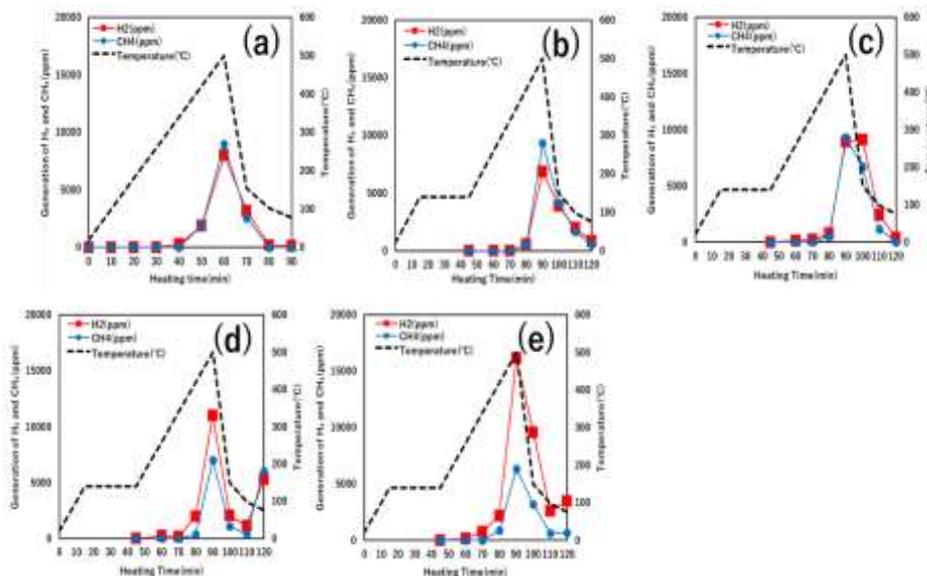


図13 各NaOH添加量での水素・メタンの発生量：(a) 無添加、(b) 0 mmol、(c) 5 mmol、(d) 10 mmol、(e) 20 mmol

各NaOH添加量での熱分解直後の残渣の様子を図14に示す。視認できる銅線を赤丸で示している。無添加の残渣の様子と0 mmolの残渣の様子は大きく変わらず、銅線は黒くて細かい粒状の炭化物に覆われていた。水酸化ナトリウムを添加したときの残渣では、

いずれも炭化物が乾いた固まりとなって銅線を覆っており、添加量の増加にともなって残渣の炭化物の色が灰色に近づいていた。これは、水酸化ナトリウムが塩化水素ガスを捕獲することで、白色である塩化ナトリウムとなって残渣に残存しているためであると考えられる。

また、水酸化カリウムを添加したときと比較すると、大きな違いは見られなかった。

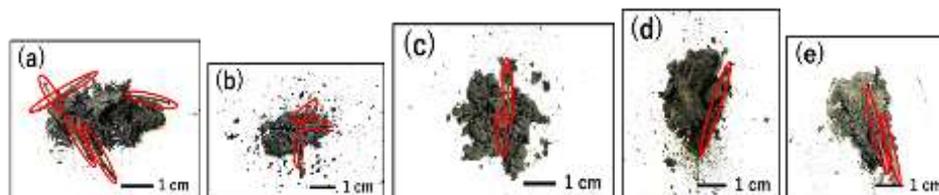


図14 各NaOH添加量での熱分解直後の残渣の様子：(a) 無添加、(b) 0 mmol、(c) 5 mmol、(d) 10 mmol、(e) 20 mmol

各NaOH添加量での熱分解によって得られた残渣を蒸留水に入れて攪拌した様子を図15に示す。10分後では、0 mmolの残渣を入れた溶液では残渣が完全に分散せず半透明であったが、5 mmol、10 mmol、20 mmolの残渣を入れた溶液では、10分後には残渣が分散し、溶液は黒くなった。これは、5 mmol、10 mmol、20 mmolの添加によって得られた残渣には、水酸化ナトリウムが塩化水素ガスを捕獲することによって生成した、水溶性の塩化カリウムが含まれた状態で炭化しているため、短時間の攪拌で塩化カリウムの溶解により炭化物が分散したと考えられる。ただし、0 mmolの残渣を入れた溶液でも、20分後には残渣は分散し溶液が黒くなった。

また、水酸化カリウムを添加したときと比較すると、大きな違いは見られなかった。

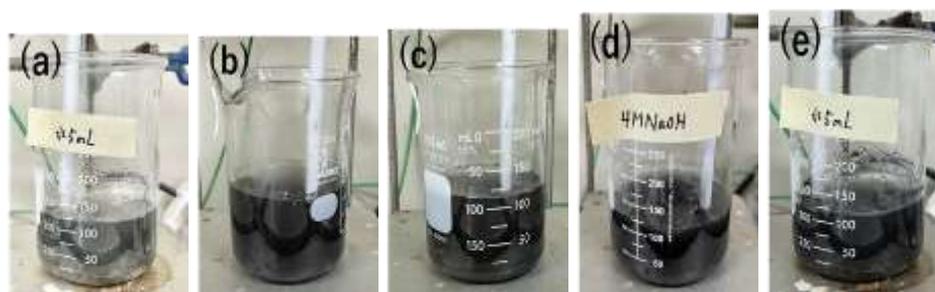


図15 各NaOH添加量での熱分解によって得られた残渣を蒸留水に入れて攪拌している様子：(a) 0 mmol-10分後、(b) 5 mmol-10分後、(c) 10 mmol-10分後、(d) 20 mmol-10分後、(e) 0 mmol-20分後

各NaOH添加量での熱分解後の残渣を水洗した濾液から測定したpHと計算した塩素捕獲量を図16に示す。塩素捕獲量は水酸化カリウムの添加量の増加に従って高くなった。これは、水酸化ナトリウムが塩素を捕獲して残渣に塩化ナトリウムとして残存し、攪拌によって溶出したためと考えられる。なお、いずれの添加量においても塩素発生量と塩

素捕獲量の和はおよそ60 mg/gであり、マスバランスは確保できている。また、水酸化カリウムを添加したときと比較すると、大きな違いは見られなかった。

pHは、水酸化カリウムの添加では10 mmolの添加までほとんどおよそ一定の値を示したが、水酸化ナトリウムの添加では、5 mmolから10 mmolにかけて大幅に上昇した。

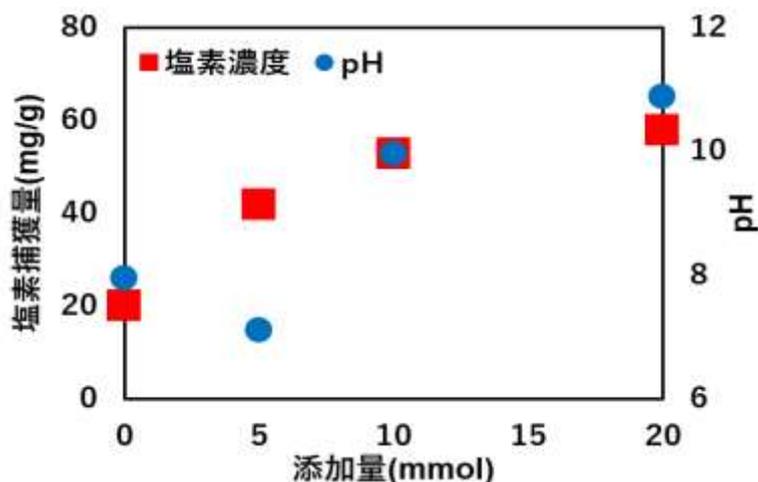


図16 各NaOH添加量での熱分解後の残渣を水洗した濾液から測定したpHと計算した塩素捕獲量

各NaOH添加量による熱分解で得られた残渣の攪拌後、乾燥・篩分けによって得られた銅線の様子を図17に示す。0 mmolの銅線では、水洗しても炭化物が剥離せず表面が黒かったが、5 mmol、10 mmol、20 mmolの添加による熱分解によって得られた銅線は、水洗することで銅線の表面から炭化物が剥離し、特に20 mmolの添加では銅特有の金属光沢が確認できた。

また、水酸化カリウムを添加したときと比較すると、大きな違いは見られなかった。

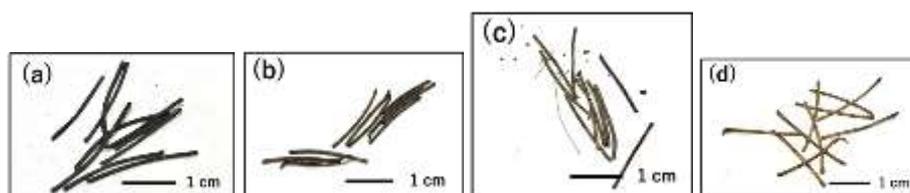


図17 各NaOH添加量による熱分解で得られた残渣の攪拌後、乾燥・篩分けによって得られた銅線の様子：(a) 0 mmol、(b) 5 mmol、(c) 10 mmol、(d) 20 mmol

各NaOH添加量での熱分解で得られた残渣の攪拌後、乾燥・篩分けによって得られた銅線の表面のSEM画像を図18に示す。0 mmolの熱分解で得られた銅線には、炭化物が銅線の表面を厚く覆っており、ところどころに固まりになった炭化物の付着がみられ、水洗しても炭化物がはがれきれていない様子が確認された。添加量の増加に伴って炭化物が

銅線の表面に付着している様子は見られなくなり、20 mmolの添加によって得られた銅線の表面には炭化物はほとんど付着していなかった。

また、水酸化カリウムを添加したときと比較すると、大きな違いは見られなかった。

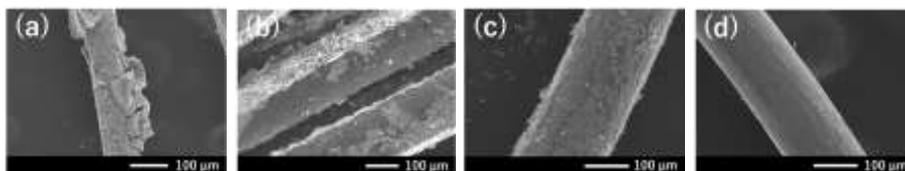


図18 各NaOH添加量での熱分解によって得られた残渣の攪拌後、乾燥・篩分けによって得られた銅線の表面のSEM画像 : (a) 0 mmol、(b) 5 mmol、(c) 10 mmol、(d) 20 mmol

以上の結果より、ワイヤハーネスにアルカリ溶融塩加熱による熱分解処理を施したとき、水酸化アルカリに水酸化カリウムを用いた場合と水酸化ナトリウムを用いた場合では、ほとんど同様の結果を示したが、水素の発生量、残渣を蒸留水中で攪拌して濾過することで得られた濾液のpHに違いがあることが分かった。

3. 水酸化ナトリウム・水酸化カリウム混合熔融塩による廃

ワイヤハーネス処理-1

3.1 実験方法

混合熔融塩による廃ワイヤハーネスの処理を試みた。実験には、企業から提供いただいたワイヤハーネスを用いた。使用した試料の写真を図19に示す。なお、銅線含有量は被覆をカッターで切除して取り除き、銅線の重量を測定して計算した。回収する銅線は62.3%と試料の約6割を占める。

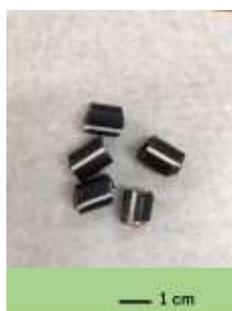


図19 廃ワイヤハーネス試料

実験には水酸化ナトリウム(Wako、特級)と水酸化カリウム(Wako、特級)の混合塩を用いる。混合塩にはNaOH:KOH=1:0、3:1、1:1、1:3、0:1の比率の混合熔融塩をそれぞれ60 g作成した。水酸化ナトリウムと水酸化カリウムを各比率で反応器に入れ蓋を閉め、窒素ガスを20 mL/minで流入させながら電気炉を用いて400°Cで60分間加熱し、その後、自然放冷することで混合塩を調製した。操作の概略を図20に示す。

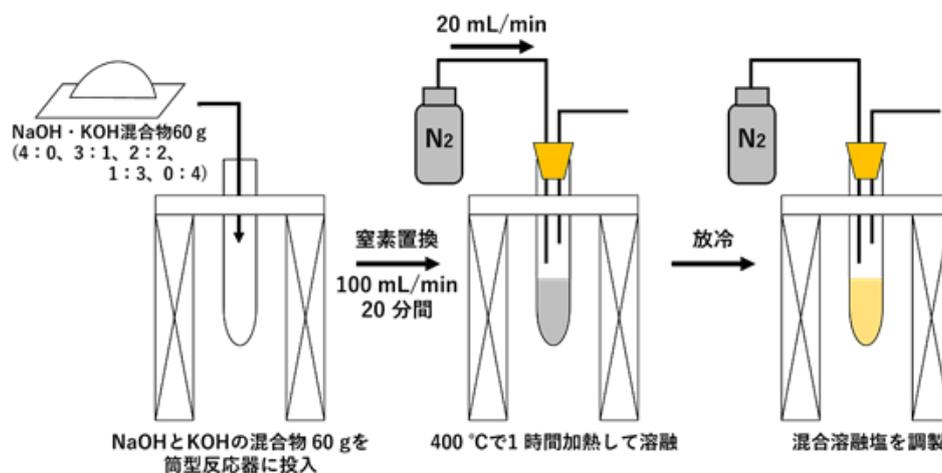


図20 混合塩の作製

実験では廃ワイヤハーネスをΦ40メッシュのステンレス製容器に入れ混合塩の上に設置した。試料が溶融塩に浮かぶことを防ぐためステンレス製のおもり(Φ19mm、28g)を上から入れ、反応器に設置した(図21)。

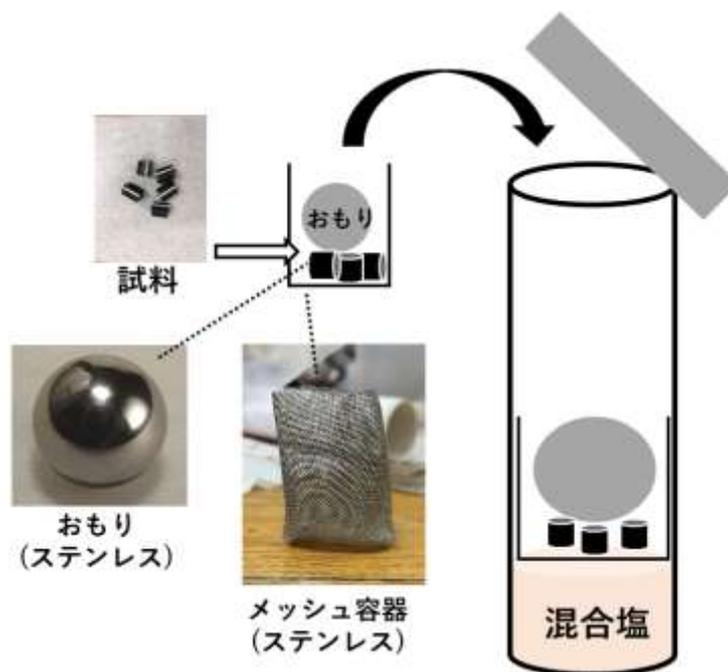


図21 試料の入れ方

NaOHとKOHの混合溶融塩による廃ワイヤハーネスの分解挙動を調べた。実験概要を図22に示す。廃ワイヤハーネス(10g)を混合溶融塩(60g)の入った反応器に入れ、反応器に窒素ガスを100 mL/minで30分流し、窒素置換した。その後、窒素雰囲気下において60 minで600℃まで昇温した。昇温を終えた後、30 min自然放冷した。加熱中に発生したハロゲンガスは0.1 Mの水酸化ナトリウム溶液(200 mL)で捕集し、非凝縮性ガス(H₂、CH₄、CO、CO₂)はガスパックで回収した。ハロゲンガスを捕集した水酸化ナトリウム溶液中の塩素濃度は、塩素イオンメーター(CL-10Z、KRK)で測定し、塩化水素ガス発生量を(5)式で計算した。

$$G = \frac{C \times L}{M} \quad (5)$$

G : 塩素発生量(mg/g)、C : 測定した塩素濃度(mg/L)、L : 溶液量(L)、
M : ワイヤハーネス重量(g)

非凝縮性ガスを回収したガスパックは、ガスクロマトグラフ(GC-8A、Shimadzu)で分析を行った。加熱後の残渣を反応器内から取り出し、100 mLの蒸留水に入れ、攪拌機で攪拌し、濾過することで濾液と残渣に分離し、残渣は十分に乾燥させた後、穴径2 mmの篩

で分級することで炭化物と銅線を分離し重量を測定した。得られた濾液は、塩素濃度を塩素イオンメーターで、銅イオン濃度を原子吸光光度計で測定した。水洗液への塩化物イオンと銅イオンの溶出量を(6)式で計算した。

$$R = \frac{C \times L}{M} \quad (4)$$

R : 溶出量(mg/g)、C : 測定した塩素濃度(mg/L)、L : 溶液量(L)、M : ワイヤハーネス重量(g)

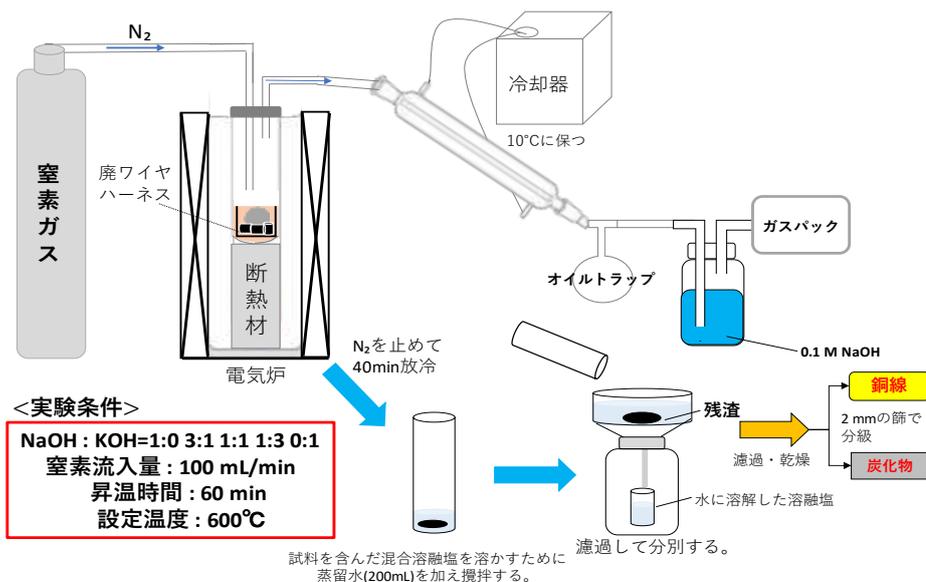


図22 実験手順

3.2 実験結果

各NaOH:KOH混合比の溶融塩における塩素発生量を図23に示す。溶融塩のない場合は、400°Cで塩化水素ガスが1.8 mg/g発生した。一方で、溶融塩を用いた場合は、溶融塩の混合比に関わらず塩化水素ガスの発生は見られなかった。

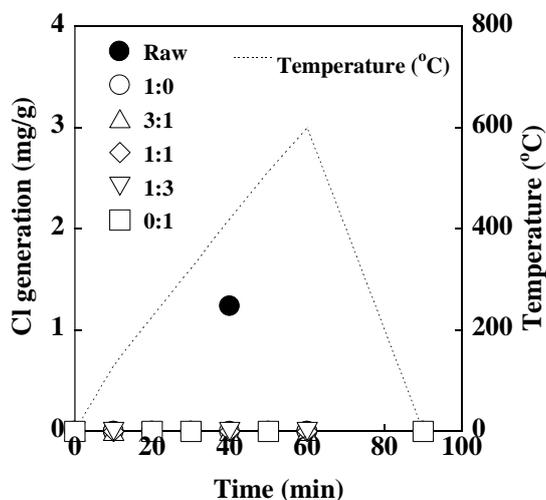


図23 各NaOH:KOH混合比の溶融塩における塩素発生量

各NaOH:KOH混合比の溶融塩における水素・メタン・一酸化炭素・二酸化炭素の発生量を図24に示す。溶融塩がない場合、400-600°Cにおいて、水素：2000 mg/g、メタン：1500 mg/g、一酸化炭素：300 mg/g、二酸化炭素：200 mg/g、が発生した。

水素の発生量は、溶融塩を用いた場合、200°C付近から発生が確認され、500-600°Cで多くいずれも溶融塩を用いない場合より多く発生した。発生量は、NaOHの比率が多いほど多く、1:0 (40000 mg/g) > 3:1 (30000 mg/g) > 1:1 ≒ 1:3 ≒ 0:1 (20000 mg/g)であった。

一方でメタンの発生量は、溶融塩を用いた場合、400°C付近から発生が確認され600°Cで多く発生しいずれも溶融塩を用いない場合より多く発生した。発生量は、NaOHの比率が多いほど多く、1:0 (5000 mg/g) > 3:1 (3500 mg/g) > 1:1 (2500 mg/g) > 1:3 (1800 mg/g) > 0:1 (1500 mg/g)であった。

なお、溶融塩を用いた場合、一酸化炭素と二酸化炭素の発生は見られなかった。

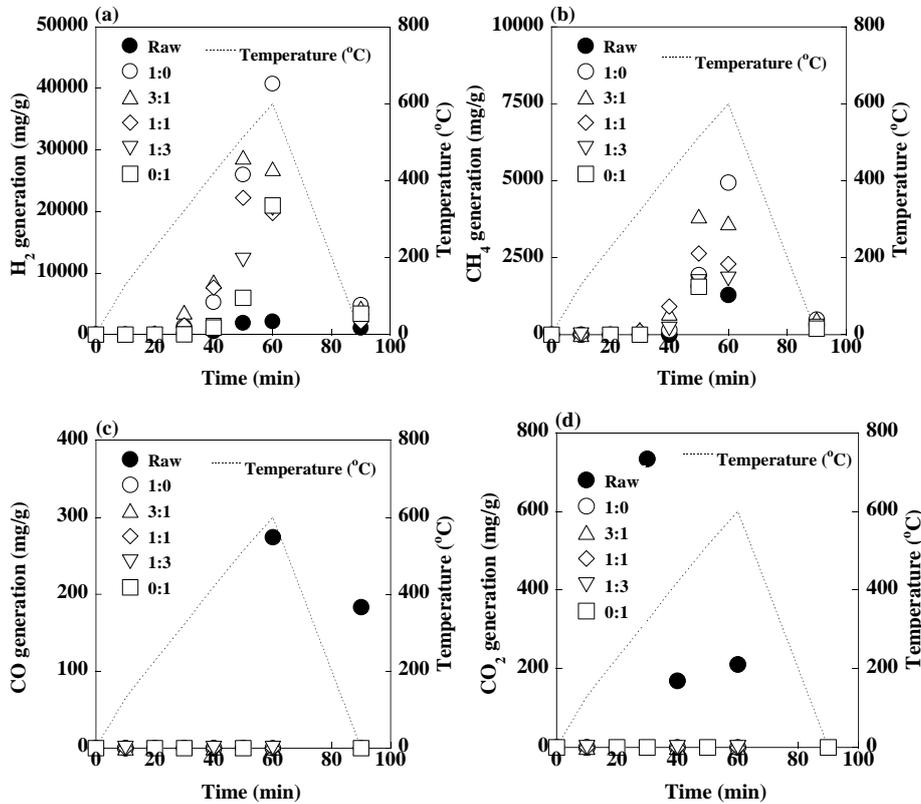


図24 各NaOH:KOH混合比の溶融塩における(a) 水素、(b) メタン、(c) 一酸化炭素、(d) 二酸化炭素の発生量

各NaOH:KOH混合比の溶融塩における回収物の様子を図25に示す。溶融塩がない場合も含めてすべてにおいて、銅線と炭化物の分離が可能であった。

各NaOH:KOH混合比の溶融塩における回収物の重量を図26に示す。溶融塩がない場合も含めて銅線と炭化物の回収量はほぼ同様であった。

各NaOH:KOH混合比の溶融塩における溶液中への塩化物・銅の溶出量を図27に示す。溶融塩がない場合も含めて銅線からの溶出量は $14 \mu\text{g/g}$ 程度と微量でほぼ同様であった。一方で、塩化物イオンは溶融塩のNaOH比率が高いほど溶出し、KOH比率が上がると減少する傾向が見られた。KOHで処理した場合、炭化物残渣に塩化物が多く固定化されたと考えられる。

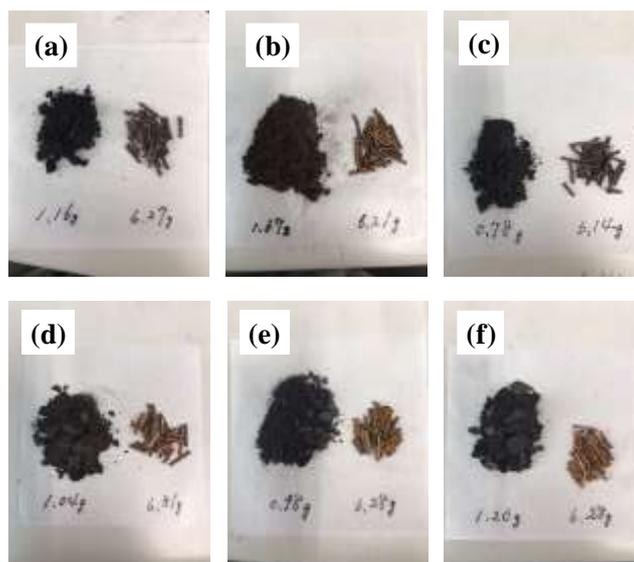


図25 各NaOH:KOH混合比の溶融塩における回収物の様子: (a) 溶融塩無、(b) NaOH:KOH = 1:0、(c) NaOH:KOH = 3:1、(d) NaOH:KOH = 1:1、(e) NaOH:KOH = 1:3、(f) NaOH:KOH = 0:1

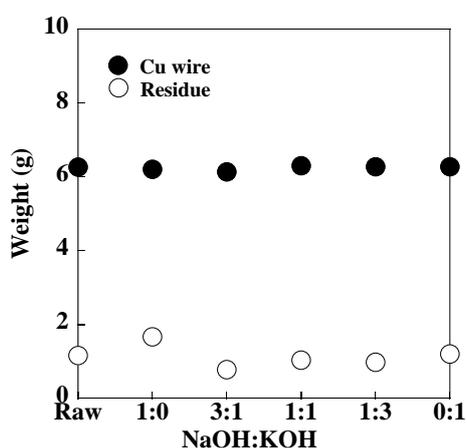


図26 各NaOH:KOH混合比の溶融塩における回収物の重量

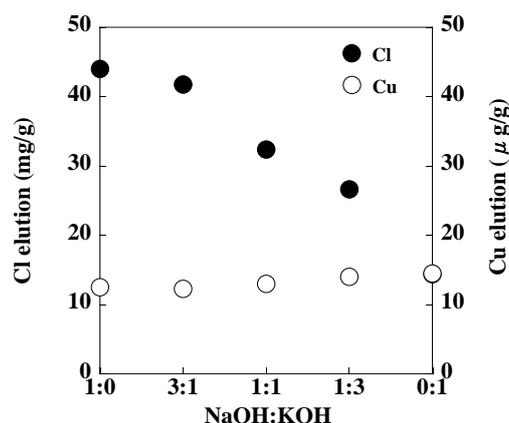


図27 各NaOH:KOH混合比の溶融塩における溶液中への塩化物・銅の溶出量

残渣のホルムアルデヒド吸着能を以下のように調べた。テトラバック(5 L)を真空に引いた後に窒素ガスを充てんした。その度、37%ホルムアルデヒドを5 μL注入し、テトラバック中にホルムアルデヒドを揮発させた。テトラバック中に市販の活性炭(Wako)または各NaOH:KOH比で処理して得た残渣を0.1 g入れ、入れて0、30分、60分、90分経過後のホルムアルデヒド濃度をホルムアルデヒド検知管 (GASTEC、91L) により測定した。測定濃度より以下の式で除去率を計算した。

$$(C_0 - C) / C \times 100 \quad (7)$$

ここで、 C_0 は初期ホルムアルデヒド濃度(ppm)、 C は測定したホルムアルデヒド濃度(ppm)を示す。

結果を図28に示す。また、各試料と活性炭の比表面積を表2に示す。市販の活性炭は30分で約80%のホルムアルデヒドを除去し、その後除去率は一定であった。NaOH比率の高いNaOH:KOH=1:0、3:1、1:1の溶融塩で処理した残渣は30分で約70-80%の除去率を示し一定になる一方で、KOH比率の高いNaOH:KOH=1:3の残渣は90分で約40%、NaOH:KOH=0:1の残渣は30分で約20%と低い除去能を示した。なお、比表面積は、活性炭が1673 m²/gであるのに対し、残渣は8.8~63.8 m²/gであり、ホルムアルデヒドの除去能と比表面積には相関は見られなかった。

これより、NaOH比率の高い溶融塩で処理した残渣は市販の活性炭に近いホルムアルデヒド除去能を持つことが示された。

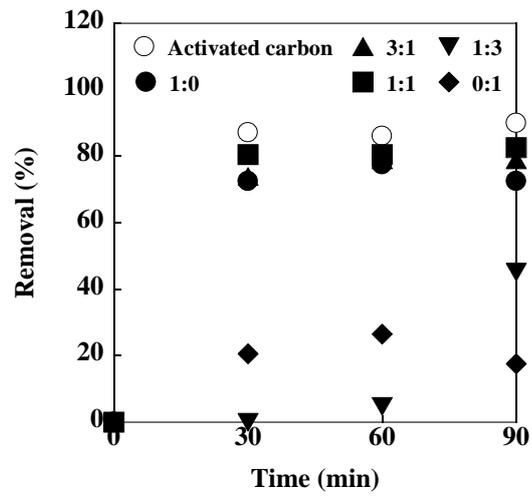


図28 ホルムアルデヒドの除去能

表2 残差の比表面積

	NaOH:KOH					Activated Carbon
	1:0	3:1	1:1	1:3	0:1	
Specific surface area (m ² /g)	8.8	63.8	38.6	33.3	38.9	1673

4. 水酸化ナトリウム・水酸化カリウム混合熔融塩による 廃ワイヤハーネス処理-2

4.1 実験方法

企業から提供いただいた直径約1 cmのPVC被覆廃電線を、3 cmに切断して用いた。使用した試料の外観と被覆面のSEM画像を図29に示す。また、被覆表面の組成をSEM画像からEDSで分析した結果を表3に示す。回収する銅線は40.5 %と試料の約4割を占める。被覆の中には、PVCに起因するClが含まれていることを確認した。

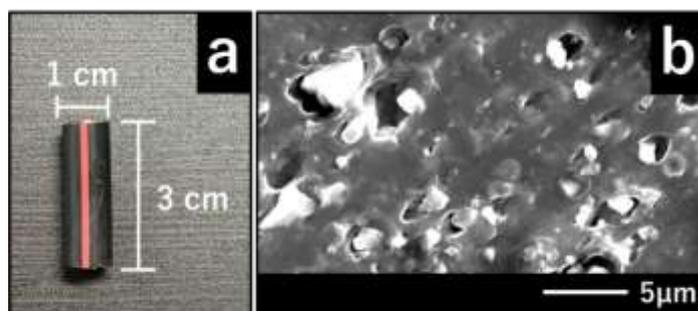


図 29 使用した試料の (a) 外観と (b) 被覆表面の SEM 画像

表 3 被覆表面の組成

組成	C	Cl	N	Ca	O
重量% (wt %)	54.5	22.2	11.5	8.4	3.4

また、混線状態の電線の銅線回収挙動についても調べるため、図 30 の混線試料でも実験を行った。



図 30 混線状態の電線

図21と図22の操作終了後、反応器に蓋をして次の操作を行った(図31)。100 mL/minで20分間窒素置換を行った。その後、窒素流量20 mL/minに変え、窒素雰囲気下で処理温

度を200～600 °C（100 °Cごと）で、20分で昇温し、1～3時間（1時間ごと）加熱した。加熱後、室温まで放冷して熔融塩が固まったら、反応器に蒸留水を流し込み、熔融塩を溶かして水酸化アルカリ熔融塩の水溶液とともに試料を取り出した。水溶液からメッシュとおもりを取り出して濾過し、溶液と試料に分離した。溶液は蒸留水で500 mLに調製した。試料は残渣と銅線に分けて24時間乾燥させた。実験中に発生したガスに関して、塩化水素ガスを0.1 mol/L水酸化ナトリウム水溶液で回収し、イオンクロマトグラフ(IC-2010、TOSOH)で塩素濃度を分析した。水溶液を通過したガスはガスパックで回収し、ガスクロマトグラフで成分濃度を測定した。乾燥を終えた残渣の重量を測定した。それぞれの測定値から、塩化水素ガス発生量(mg/g)や残渣残存率(%)を求めた。

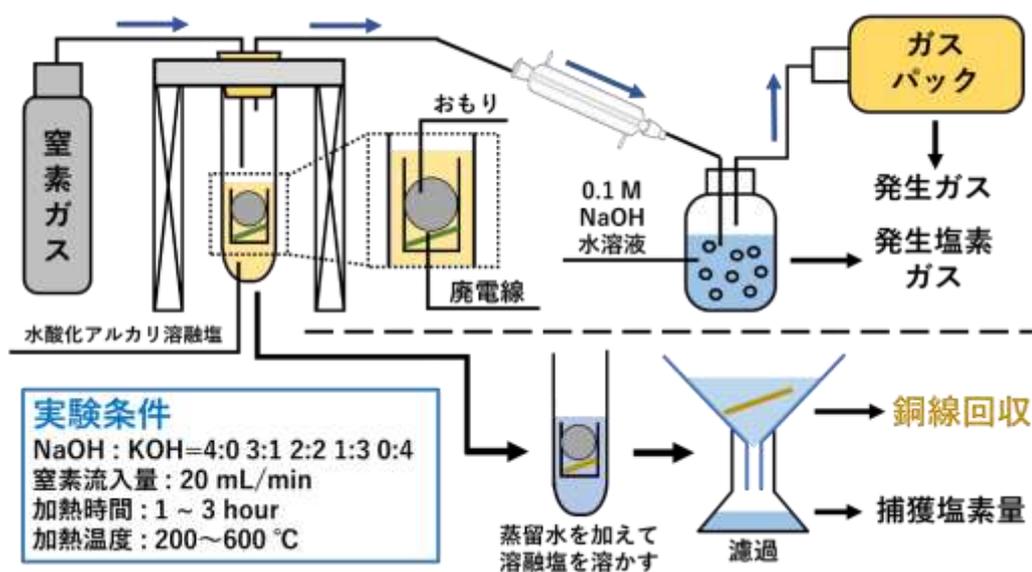


図31 実験手順

また、混線状態の廃ワイヤハーネスからの銅線回収を図29の試料を用いて試みた。

4.2 実験結果

各混合比の水酸化アルカリ熔融塩で1時間処理したときの塩素発生量を図32に示す。

水酸化アルカリ熔融塩なしで処理したとき、塩化水素ガスは200 °Cではほとんど発生が確認されなかったが、300 °Cで48.6 mg/g発生し、400 °C以上では発生量は80 mg/g程度で一定となった。試料の組成から計算される理論値は約80 mg/gであることから、300 °Cでは被覆が完全には分解されず、400 °C以上では加熱により被覆が完全に分解され、被覆に含まれていた塩素がすべて放出したと考えられる。一方で、水酸化アルカリ熔融塩を用いると、すべての温度で塩化水素ガスの発生が確認されなかった。

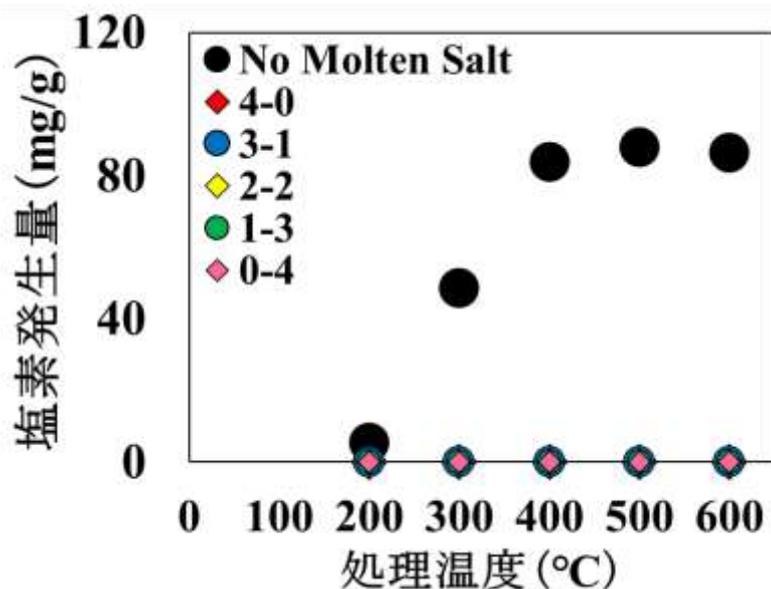


図32 各混合比の水酸化アルカリ溶融塩で1時間処理したときの塩素発生量

各混合比の水酸化アルカリ溶融塩で1時間処理したときのガスの発生量を図33に示す。水素は、水酸化アルカリ溶融塩なしでは300 °Cまでは発生せず、400 °C以上で0.5%程度の発生が見られた。500 °Cでわずかに発生量は増え、その後ほぼ一定となった。一方、水酸化アルカリ溶融塩を用いたとき、水素について、200 °Cでは発生は見られなかったが、300 °C以上では処理温度を上昇させるにつれて発生量は増加し、水酸化カリウムの混合比が大きいほど発生量が多い傾向が見られた。また、発生量は水酸化アルカリ溶融塩ありのときは水酸化アルカリ溶融塩なしのときと比較して、特に400 °C以上において大幅に増加した。

メタンは、水酸化アルカリ溶融塩の有無による発生量の大きな差はなく、加熱温度の上昇に伴い、発生量が同様に増加した。

一酸化炭素と二酸化炭素は、水酸化アルカリ溶融塩なしのときは600 °Cでそれぞれ0.08%、0.01 %の発生が確認されたが、水酸化アルカリ溶融塩を用いたときはすべての混合比、処理温度において発生は確認されなかった。大気汚染や地球温暖化の原因となるガスの発生を抑えられると考えられる。

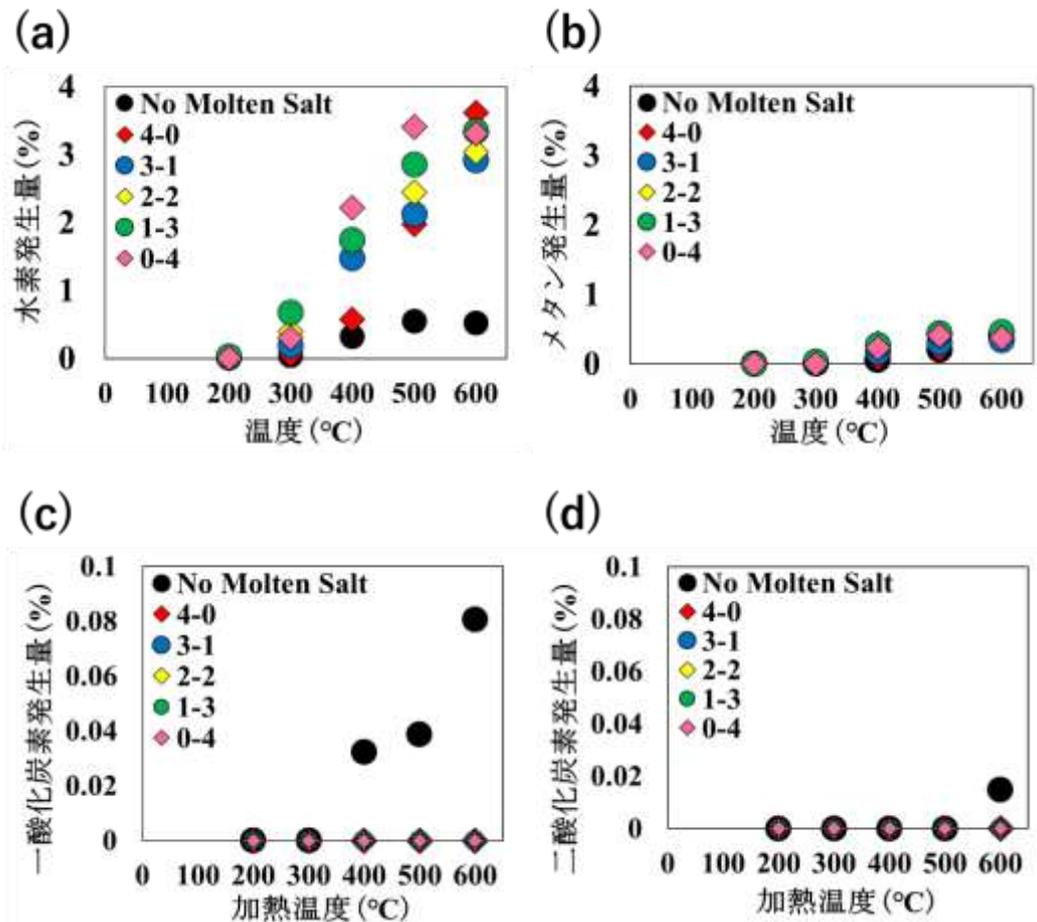


図33 各混合比の水酸化アルカリ溶融塩で1時間処理したときのガスの発生量：
 (a) 水素、(b) メタン、(c) 一酸化炭素、(d) 二酸化炭素

各混合比の水酸化アルカリ溶融塩で1時間処理したときの、水酸化アルカリ溶融塩中への塩素捕獲量を図34に示す。いずれの混合比でも、300 °C以上で塩素捕獲量は80 mg/g程度でほぼ一定となった。図32に示す、水酸化アルカリ溶融塩なしで加熱したときの塩素発生量とほぼ一致している。全量の塩化水素が水酸化アルカリ溶融塩によって捕獲されたと考えられる。しかし処理温度300 °Cに関して、水酸化アルカリ溶融塩なしのときの塩素発生量よりも、水酸化アルカリ溶融塩を用いたときの塩素捕獲量が多い。これは水酸化アルカリ溶融塩によって被覆の分解が進み、被覆中の全量の塩素が水酸化アルカリ溶融塩に捕獲されたと考えられる。

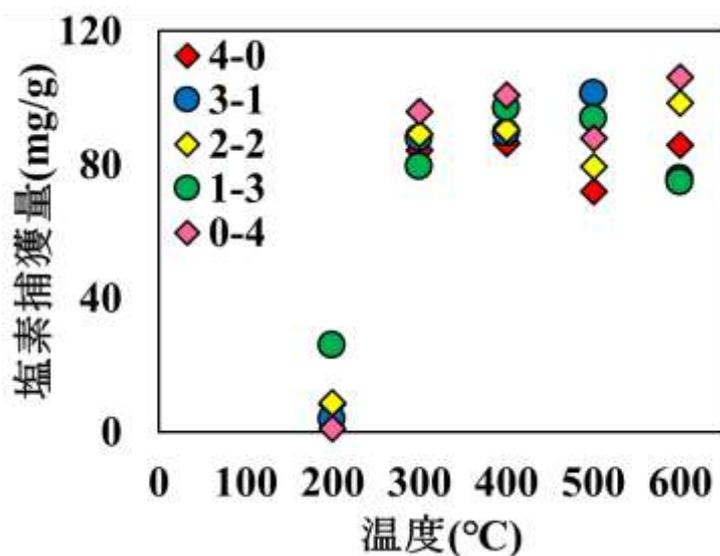


図34 各混合比の水酸化アルカリ溶融塩で1時間処理したときの、水酸化アルカリ溶融塩中への塩素捕獲量

混合比3:1の水酸化アルカリ溶融塩を用いて200 °Cで1時間処理し、回収した試料の様子を図35に示す。回収した試料が、被覆が分解されずにメッシュ・おもりに付着し、分離できなかった。これはすべての混合比の水酸化アルカリ溶融塩において確認された。そのため、200 °Cで処理したときの残渣残存率、銅線の様子は割愛した。



図35 混合比3:1の水酸化アルカリ溶融塩を用いて200 °Cで1時間処理し、回収した試料の様子

各混合比の水酸化アルカリ溶融塩で1時間処理したときの残渣の残存率を図36に示す。加熱温度が上がるにつれて残存率が下がっており、加熱温度を上げるほど、被覆は分解されていると考えられる。いずれの温度でも、水酸化カリウムの混合比が大きいときに

残存率が小さい傾向にあった。水酸化ナトリウムと比較して水酸化カリウムの方が被覆の分解能が高いと考えられる。

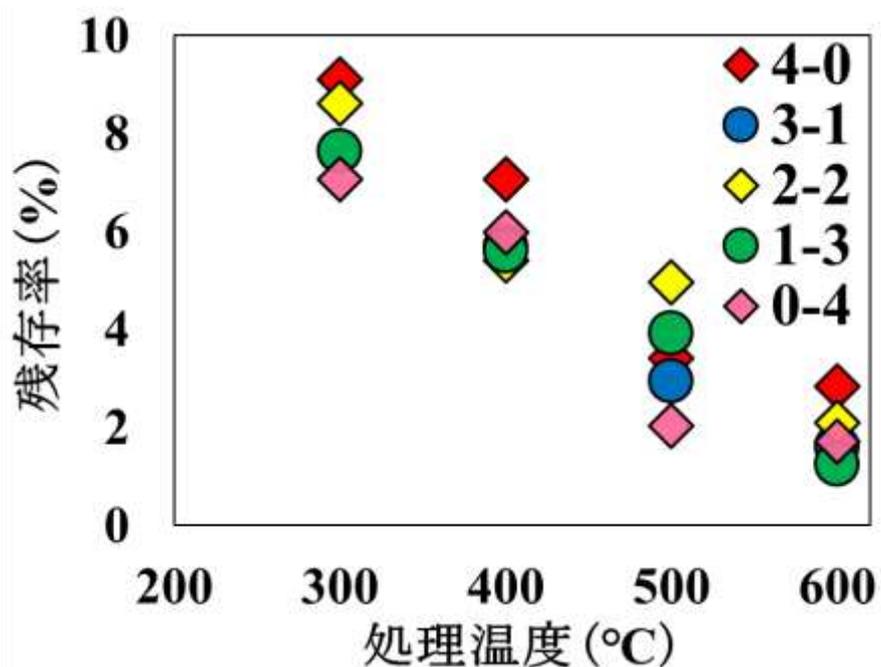


図36 各混合比の水酸化アルカリ溶融塩で1時間処理したときの残渣の残存率

各混合比の水酸化アルカリ溶融塩で1時間処理し、回収した残渣の様子を図37に示す。いずれの混合比においても、処理温度400 °Cと500 °Cで回収した残渣は黒かったが、300 °Cと600 °Cで回収した残渣は茶色だった。300 °Cは、樹脂が分解しきれず溶解して残渣に残存していると考えられ、600 °Cではステンレス製反応器の溶出によると考えられる。

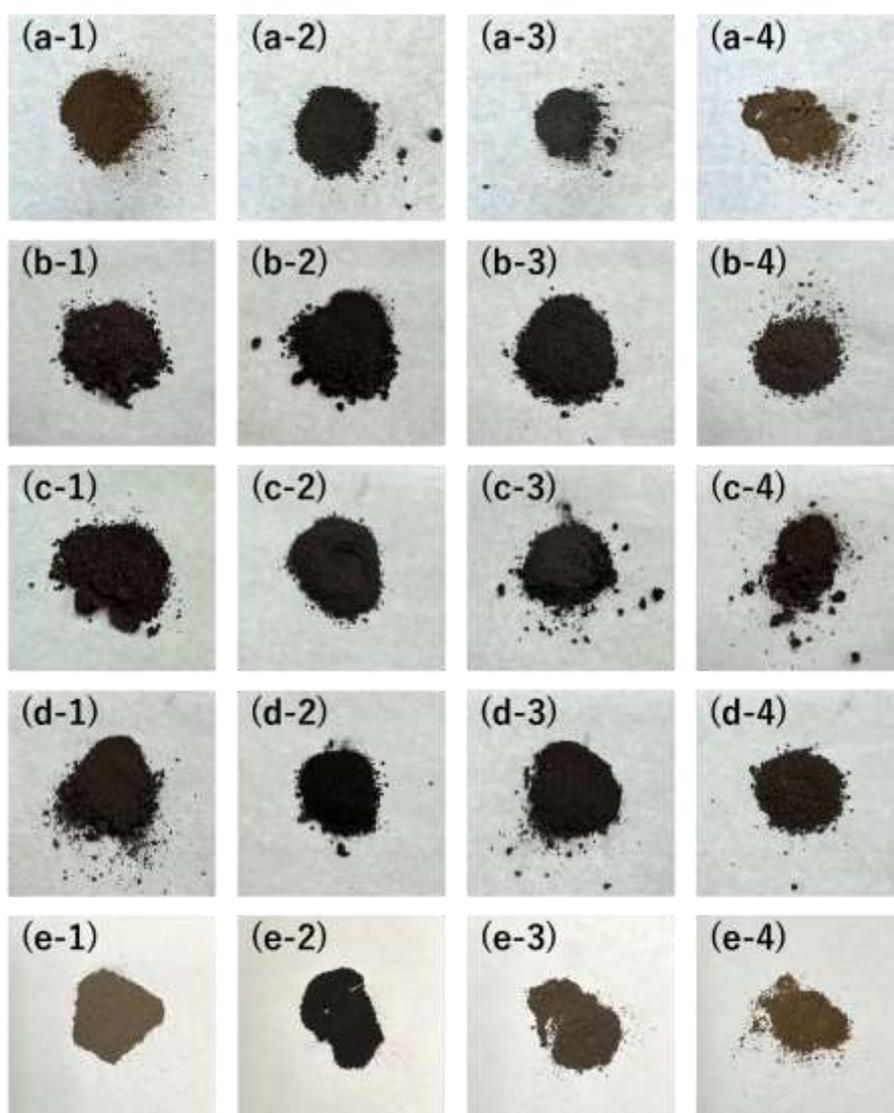


図37 各混合比の水酸化アルカリ溶融塩で1時間処理し、回収した残渣の様子：

- (a) 4 : 0 - (1) 300 °C、(2) 400 °C、(3) 500 °C、(4) 600 °C、
- (b) 3 : 1 - (1) 300 °C、(2) 400 °C、(3) 500 °C、(4) 600 °C、
- (c) 2 : 2 - (1) 300 °C、(2) 400 °C、(3) 500 °C、(4) 600 °C、
- (d) 1 : 3 - (1) 300 °C、(2) 400 °C、(3) 500 °C、(4) 600 °C、
- (e) 0 : 4 - (1) 300 °C、(2) 400 °C、(3) 500 °C、(4) 600 °C、

各混合比の水酸化アルカリ溶融塩で1時間処理し、回収した銅線の様子を図38に示す。いずれの混合比においても、300 °Cにおいては被覆と銅線は完全に剥離されず、電線の両端から銅線がわずかに見える程度であったが、400 °C以上では被覆と銅線が分離され、銅線が回収できた。400 °Cから温度が上昇するにつれ、銅線の表面に金属光沢が見られた。

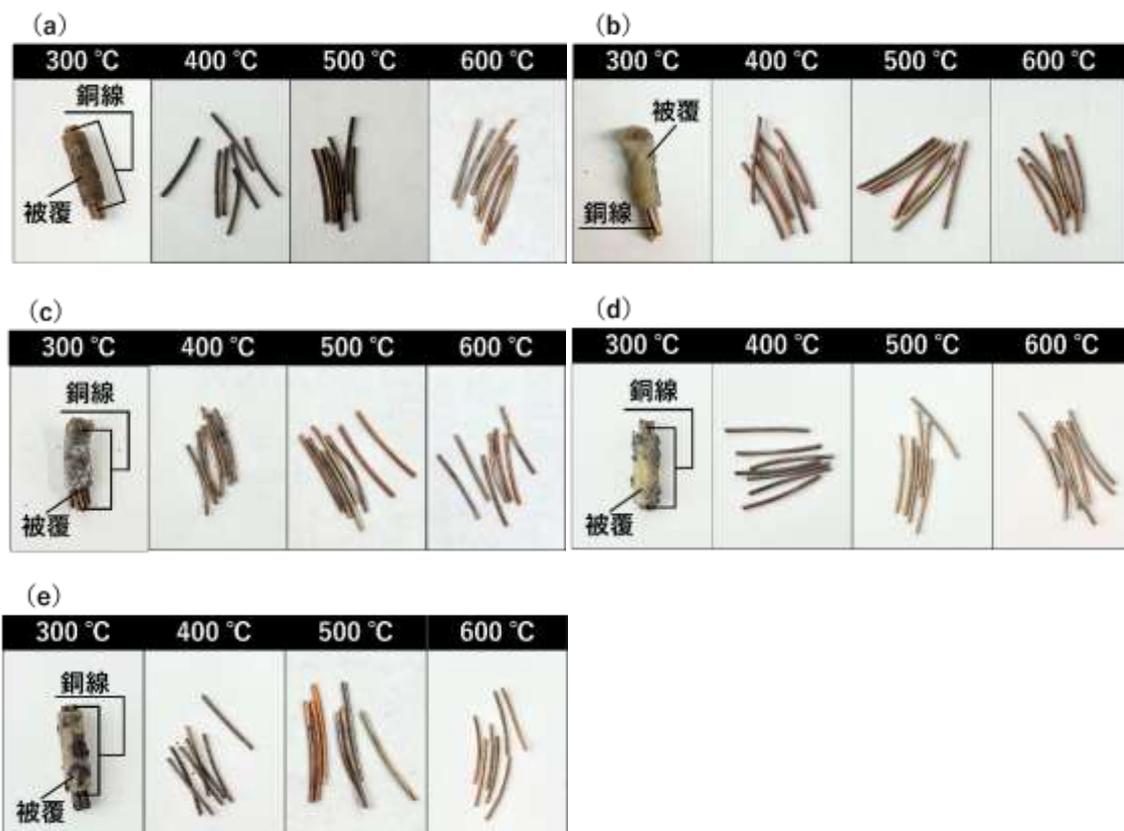


図 38 各混合比の水酸化アルカリ溶融塩で 1 時間処理し、回収した銅線の様子：
 (a) 4 : 0、(b) 3 : 1、(c) 2 : 2、(d) 1 : 3、(e) 0 : 4

以上の結果より、PVC 被覆廃電線に水酸化アルカリ溶融塩処理を施すことで、発生する燃料ガスの発生量を増加させ、塩化水素を水酸化アルカリ溶融塩に捕獲することで塩化水素を発生させずに銅線を回収することに成功した。

また、特に水素の発生量において水酸化カリウムの混合比が高いほど発生量が多い傾向が見られたことや、残渣の残存率において水酸化カリウムの混合比が高いほど残存率が低い傾向が見られたことなどから、水酸化カリウムの混合比が高いほど高い被覆分解能を示すと考えられる。

次に反応時間の影響を調べるため、水酸化アルカリ溶融塩の混合比を 0 : 4 (KOH のみ) に固定し、300 °C で処理時間を延ばして同様の実験を行った。

各処理時間で処理したときの塩素発生量、塩素捕獲量を図 39 に示す。いずれの処理時間においても、塩化水素の発生は見られなかった。一方、水酸化アルカリ溶融塩中に捕獲された塩素量は、試料の組成から計算される塩素量の理論値とほぼ一致したこと

から、いずれの処理時間においても、全量が水酸化アルカリ溶融塩によって捕獲されたと考えられる。

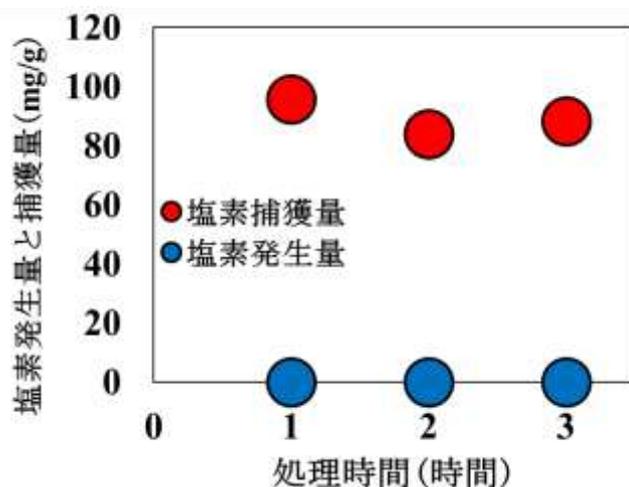


図 39 各処理時間で処理したときの塩素発生量、塩素捕獲量

各処理時間で処理したときの各ガスの発生量を図 40 に示す。水素の発生量は、処理時間が 1 時間のときは 0.3 %であったが、2 時間のときは 0.53 %まで増加した。2 時間のときと 3 時間のときでは発生量は大きく変わらなかった。メタンは、処理時間が 1 時間のときは発生が見られなかったが、2 時間のときに 0.01 %発生し、2 時間のときと 3 時間のときでは発生量は大きく変わらなかった。

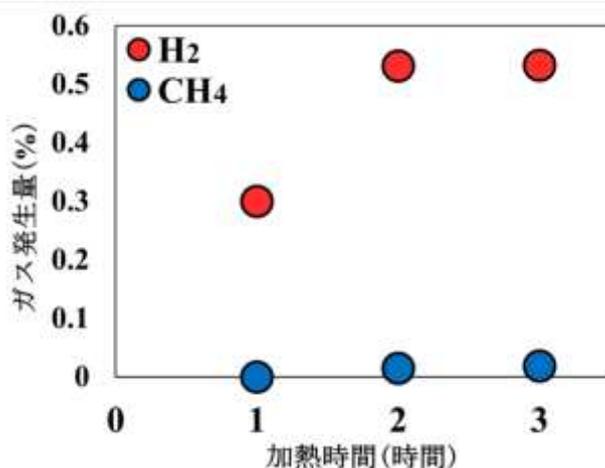


図 40 各処理時間で処理したときの各ガスの発生量

各処理時間で処理したときの残渣の残存率を図 41 に示す。処理時間が 1 時間以降でほぼ一定であった。

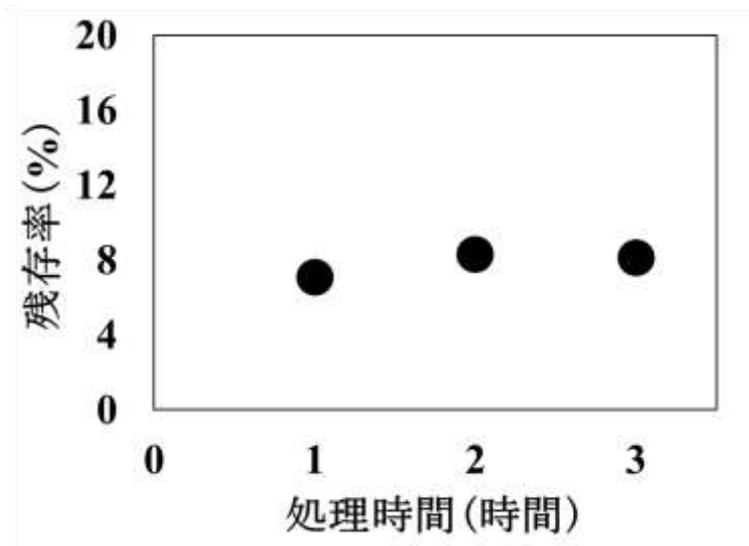


図 41 各処理時間で処理したときの残渣の残存率

各処理時間で処理したときの残渣と銅線の様子を図 42 に示す。処理時間が 1 時間のときは被覆が完全に分解されず、被覆と銅線は剥離されず、電線の両端から銅線がわずかに見える程度であったが、処理時間が 2 時間と 3 時間のときは、どちらも被覆と銅線は剥離し、銅線の表面からは金属光沢が見られた。処理時間が 2 時間と 3 時間のときの残渣は、脆く、容易に崩れる状態だった。

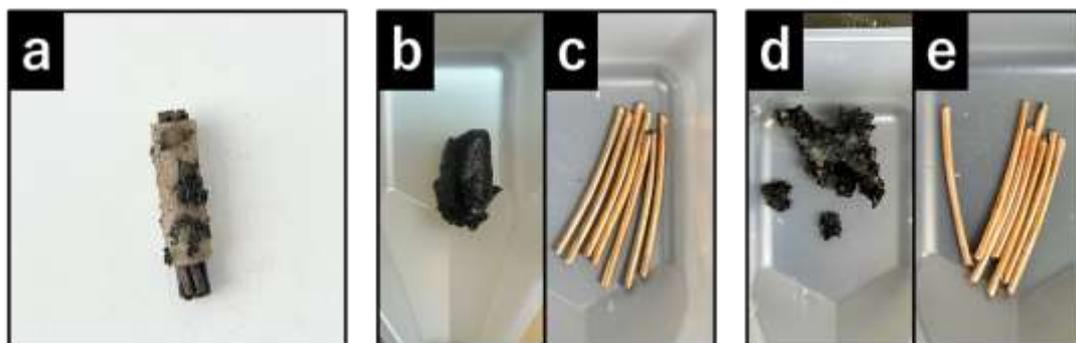


図 42 各処理時間で処理したときの残渣と銅線の様子：(a) 1 時間、(b) 2 時間/残渣、(c) 2 時間/銅線、(d) 3 時間/残渣、(e) 3 時間/銅線

次に、水酸化アルカリ溶融塩処理による、それぞれの電線の被覆の組成が不明な混線状態の試料（図 30）からの銅線回収挙動を調べた。

混合比 0 : 4 の水酸化アルカリ溶融塩を用いて、400 °C で 1 時間処理し、回収された銅線の様子を図 43 に示す。被覆と銅線は完全に剥離し、銅線の表面からは金属光沢が確認できた。また、塩化水素発生量、捕獲量を表 4 に示す。塩化水素ガスの発生は 0.32

mg/g でほとんど見られず、43.92 mg/g の塩素が水酸化アルカリ溶融塩中に捕獲された。混線状態の電線においても、発生する塩化水素を水酸化アルカリ溶融塩中に捕獲できた。ガスの発生量を表 5 に示す。ガスの発生量は、水素が 2.71 %、メタンが 0.29 %であった。



図 43 混合比 0 : 4 の水酸化アルカリ溶融塩を用いて 400 °C で 1 時間処理し、回収された銅線の様子

表 4 混合比 0 : 4 の水酸化アルカリ溶融塩を用いて 400 °C で 1 時間処理したときの塩素発生量、捕獲量

発生量	捕獲量
0.32 mg/g	43.92 mg/g

表 5 混合比 0 : 4 の水酸化アルカリ溶融塩を用いて 400 °C で 1 時間処理したときの水素、メタンの発生量

水素	メタン
2.71 %	0.29%

5. 廃ワイヤハーネスのマイクロ波加熱による溶融塩処理

マイクロ波加熱装置（ μ Reactor EX、四国計測工業株式会社）によるアルカリ水酸化物の加熱を行った。本装置は上部に赤外線カメラと光ファイバー温度計があり、試料の温度を測定できる。ステンレス、炭化ケイ素、石英、ガラス製の坩堝とビーカーに水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを16g入れ、マイクロ波加熱装置内に設置し、200-500Wで加熱を試みた(図44)。



図44 マイクロ波加熱装置内に設置した坩堝

各容器における20 minのマイクロ波照射(200 W)による水酸化ナトリウムと水酸化カリウムの様子を図45と図46に示す。水酸化ナトリウムと水酸化カリウムの双方において、ステンレス坩堝と炭化ケイ素坩堝を用いた場合はマイクロ波を照射しても溶解が見られなかったが、石英ビーカーとガラスビーカーでは溶解が見られた。

各容器におけるマイクロ波照射(200 W)による水酸化ナトリウムと水酸化カリウムの温度変化を図47に示す。水酸化ナトリウムと水酸化カリウムの双方において、ステンレス坩堝と炭化ケイ素坩堝を用いた場合はマイクロ波を照射しても大きな温度上昇が見られなかったが、石英ビーカーとガラスビーカーでは温度上昇が見られた。

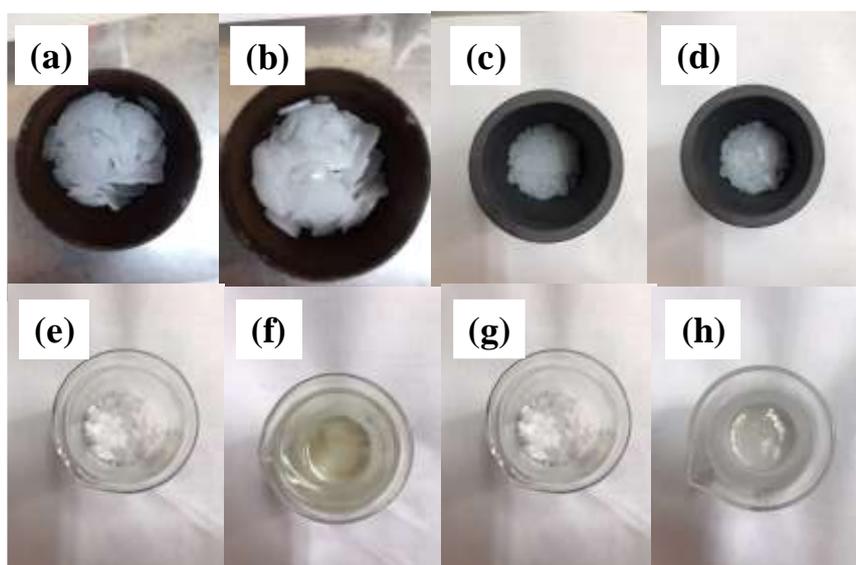


図45 マイクロ波照射前後における各容器中の水酸化ナトリウムの様子：
 (a) ステンレス坩堝—加熱前、(b) ステンレス坩堝—加熱後、(c) 炭化ケイ素—加熱前、
 (d) 炭化ケイ素—加熱後、(e) 石英ビーカー—加熱前、(f) 石英ビーカー—加熱後、
 (g) ガラスビーカー—加熱前、(h) ガラスビーカー—加熱後

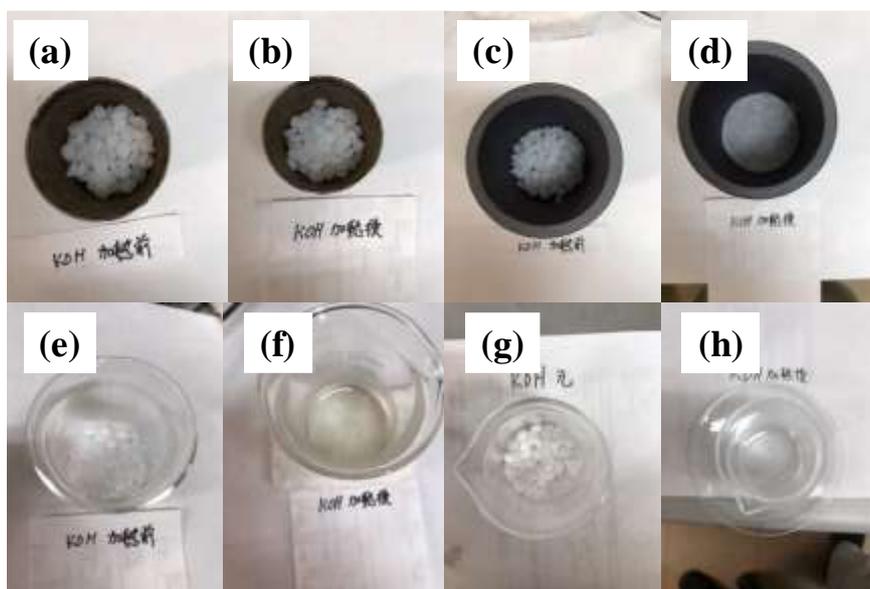


図46 マイクロ波照射前後における各容器中の水酸化カリウムの様子：
 (a) ステンレス坩堝—加熱前、(b) ステンレス坩堝—加熱後、(c) 炭化ケイ素—加熱前、
 (d) 炭化ケイ素—加熱後、(e) 石英ビーカー—加熱前、(f) 石英ビーカー—加熱後、
 (g) ガラスビーカー—加熱前、(h) ガラスビーカー—加熱後

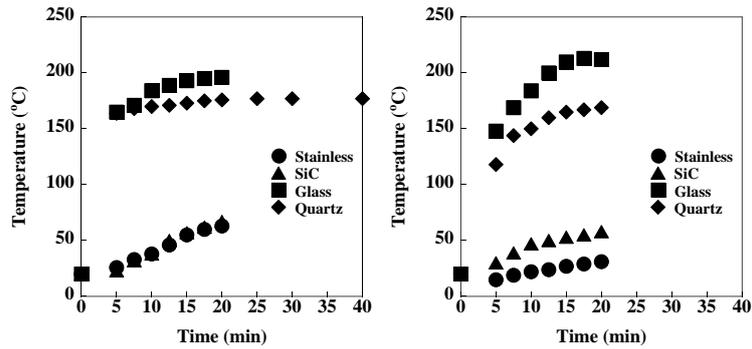


図47 マイクロ波照射による(a) 水酸化ナトリウムと(b) 水酸化カリウムの温度変化

赤外線カメラによるマイクロ波照射中のガラスビーカー中の水酸化ナトリウムの温度変化を図48に示す。容器であるガラスビーカーの温度に比べて水酸化物の温度が集中的に上昇している様子が見られた。

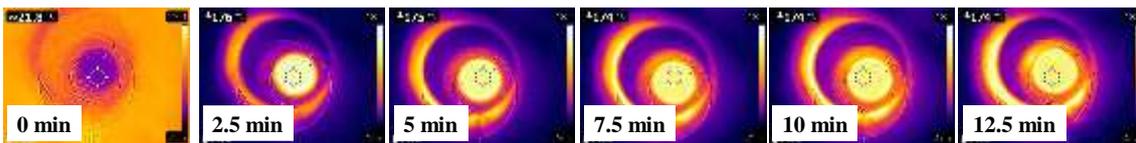


図48 マイクロ波照射によるガラスビーカー中の温度変化

赤外線カメラによるマイクロ波照射中のステンレス坩堝中の水酸化ナトリウムの温度変化を図49に示す。容器であるステンレス坩堝と水酸化物の温度がほぼ変わらない様子が見られた。マイクロ波を効果的に活用するには、ステンレスや炭化ケイ素ではなく石英やガラスで反応器を作成する必要があることが明らかになった。

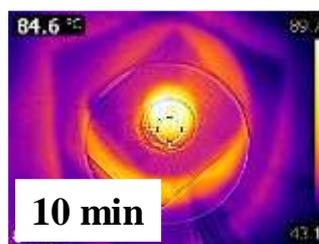


図49 マイクロ波照射によるステンレス坩堝中の温度変化

石英ビーカーにおける各W数のマイクロ波照射による水酸化ナトリウムの様子を図50に示す。200 Wでは一部溶解していない部分が見られたが、300 W以上では完全に溶解した様子が観察された。

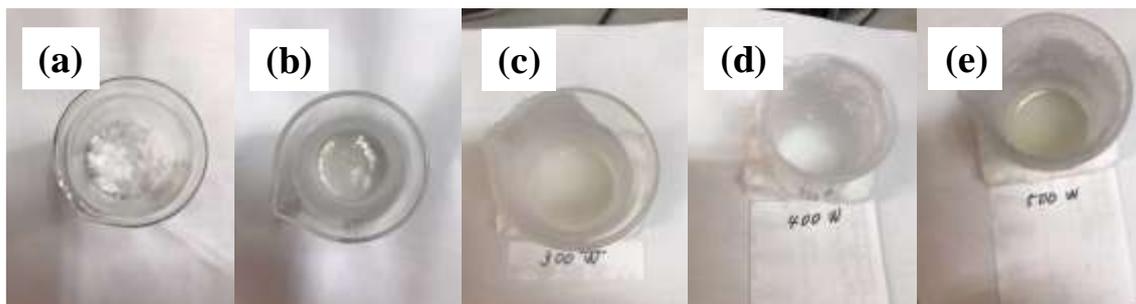


図50 マイクロ波照射前後におけるガラスビーカー中の水酸化ナトリウムの様子：
 (a)加熱前、(b) 200 W、(c) 300 W、(d) 400 W、(e) 500 W

石英ビーカーにおける各W数のマイクロ波照射による水酸化ナトリウムの温度変化を図51に示す。200 Wと300 Wはほぼ同様の温度上昇の傾向をしめすが、W数が増えるにつれて温度上昇が増加した。すべてのW数で20分以内で温度上昇が完了し温度が一定になることがわかった。

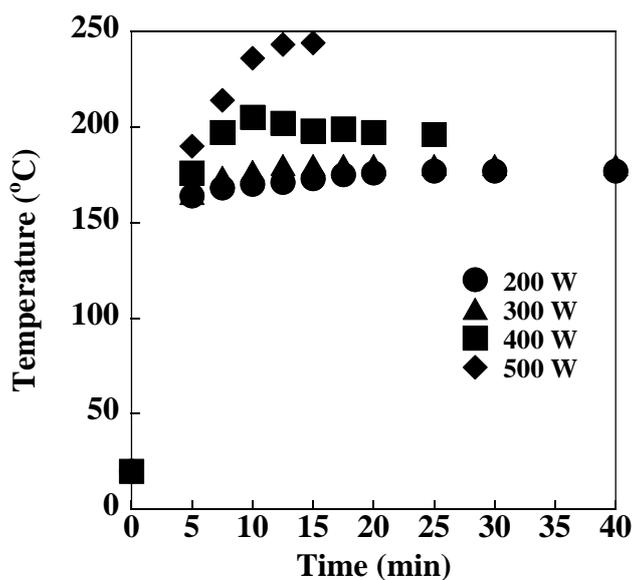


図51 各W数におけるマイクロ波照射による水酸化ナトリウムの温度変化

次に、ワイヤハーネス試料のみにマイクロ波照射を行い、様子の観察と温度変化を調べた。試料は赤細線と緑太線を用いた。

500 Wにおける20 minのマイクロ波照射前後のワイヤハーネス試料の様子を図52に示す。赤細線と緑太線の両方ともマイクロ波照射前後において変化は観察されなかった。

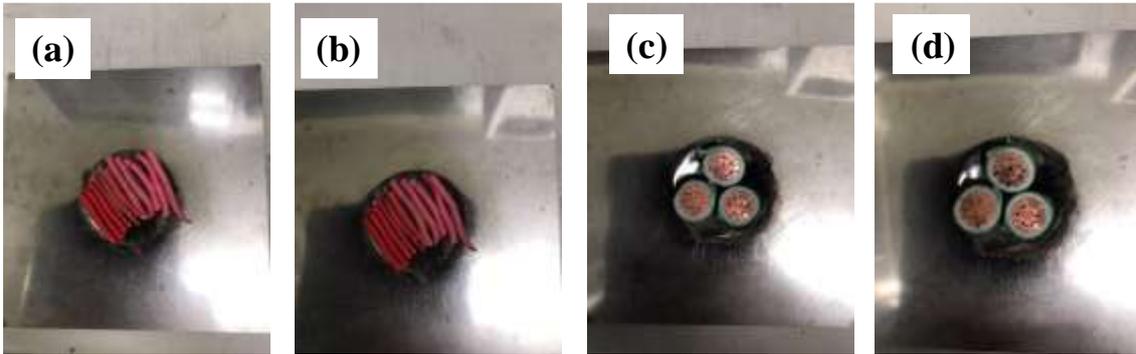


図52 マイクロ波照射前後のワイヤハーネス試料の様子：

(a) 赤細線—照射前、(b) 赤細線—照射後、(c) 緑太線—照射前、(d) 緑太線—照射後

緑太線における赤外線カメラによる500 Wのマイクロ波照射中の温度変化を図53に示す。周りに比べて試料自体の温度が集中的に上昇する様子が見られた。

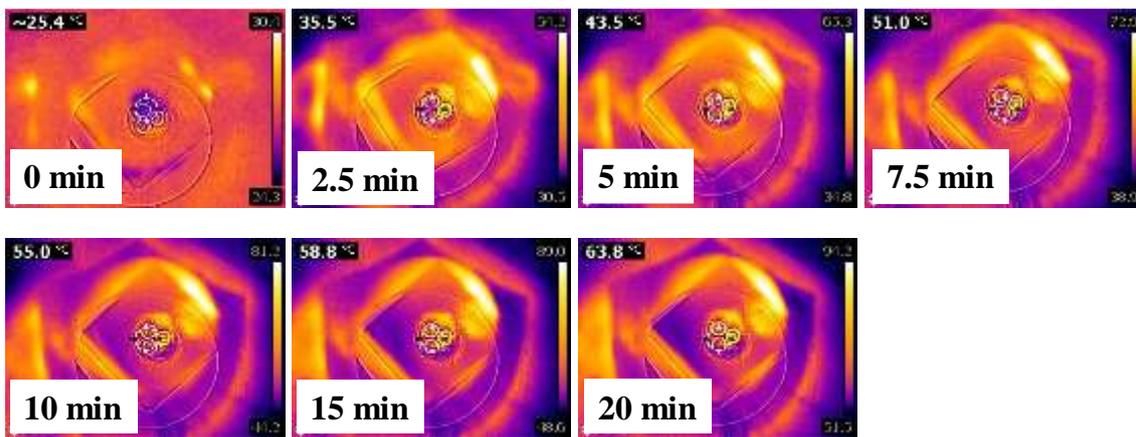


図53 マイクロ波照射による緑太線の温度変化

赤細線における赤外線カメラによる200-500 Wのマイクロ波照射中の温度変化を図54に示す。W数に関わらず周りに比べて試料自体の温度が集中的に上昇する様子が見られた。W数が上がるにつれて、温度が上昇する傾向が見られた。

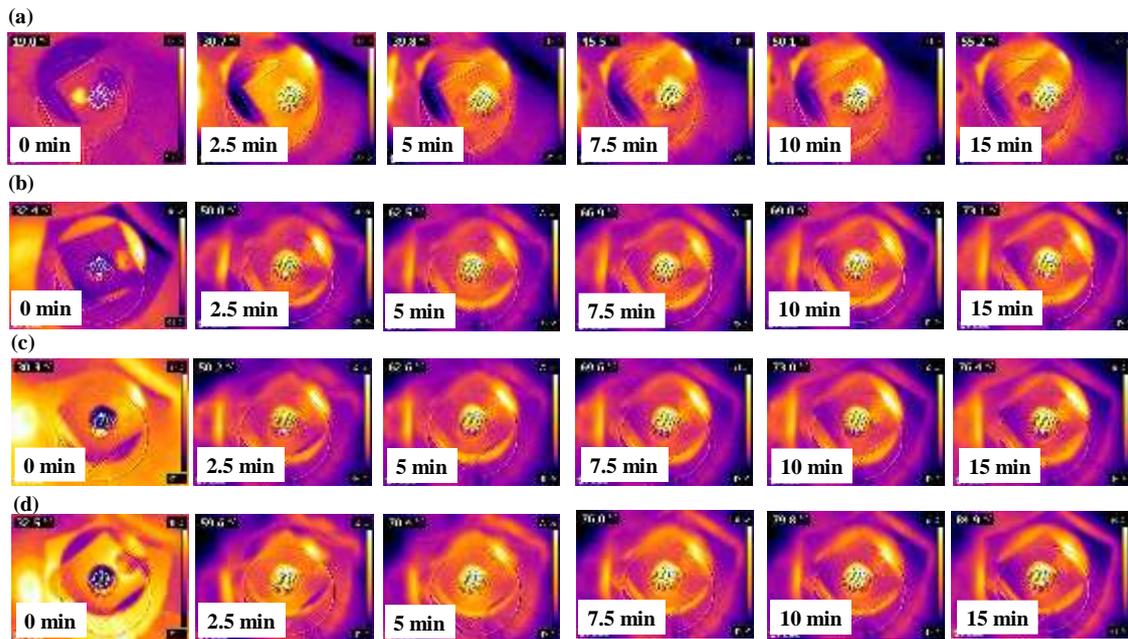


図54 マイクロ波照射による赤細線の温度変化：
 (a) 200 W、(b) 300 W、(c) 400 W、(d) 500 W

マイクロ波照射による各試料の温度変化を図55に示す。W数が上がるにつれて温度上昇が増加した。また、試料によって同じW数でも温度上昇の大きさが異なることがわかった。

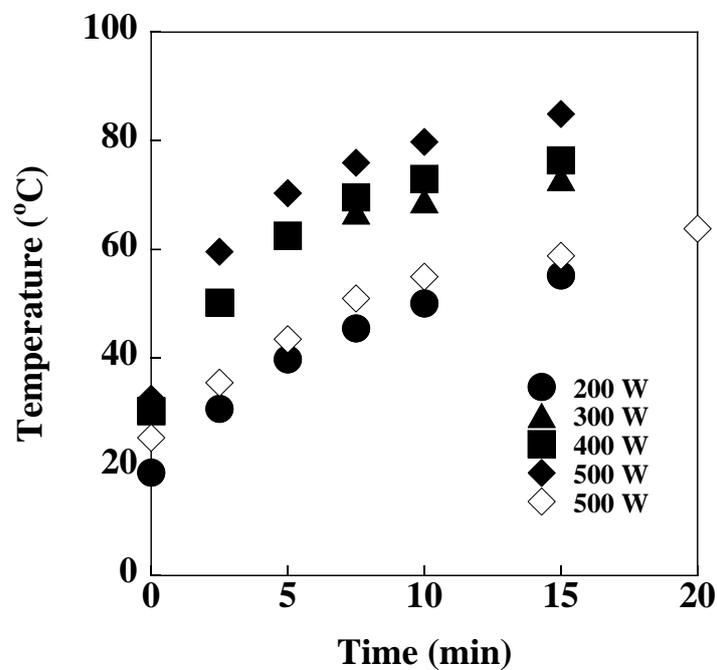


図55 マイクロ波照射による各試料の温度変化

これらの結果を踏まえて、マイクロ波を用いた溶融塩加熱による被覆分解・銅回収を試みた。図56に実験装置を示す。試料は緑のワイヤハーネスケーブルを用いて1 gを石英三角フラスコに水酸化カリウム(10 g)と共に入れ、500 Wのマイクロ波加熱を10 min行った。加熱中発生したガスはガスパックで回収し、ガスクロマトグラフで測定した。

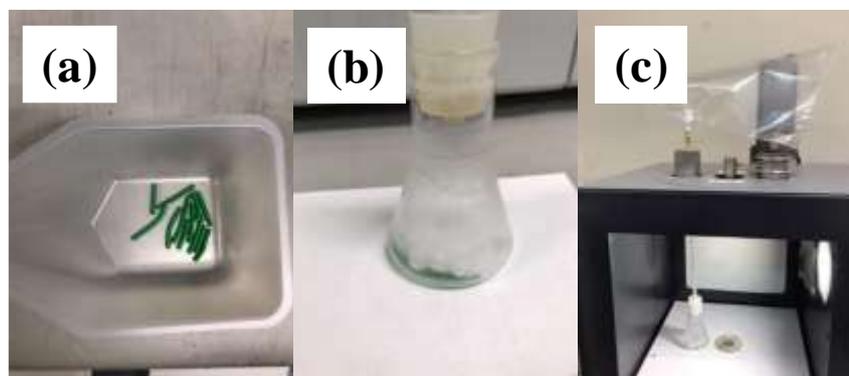


図56 マイクロ波加熱実験内容：

(a) ケーブル、(b) 加熱前の反応器、(c) マイクロ波装置への設置状況

加熱後に蒸留水でフラスコを洗浄し回収した銅線の写真を図57に示す。被覆はすべて分解し、光沢のある銅線のみが回収できた。なお、発生したガスは約100 mLであり、 H_2 : 3.7%、 CH_4 : 25%、であった。



図57 マイクロ波加熱でワイヤハーネスから回収した銅線

以上の結果から、マイクロ波加熱を用いた溶融塩処理により簡易かつ迅速にワイヤハーネスから銅線を回収できるプロセスの可能性が示唆された。

6. まとめ

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。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。

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、マイクロ波の W 数をあげることによって加熱温度を上げることができることがわかった。ステンレスや炭化ケイ素の容器では 80°C 程度までしか温度が上がらなかったが、石英やガラスの容器では 200°C 付近まで溶融塩を加熱することができた。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。

成果一覽

国際会議論文

- 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)
- T. Wajima : Copper recovery from multiwire tinned cable using pyrolysis with alkali hydroxide, *Proceedings of Copper 2022*, vol.9, 87-99 (2022)
- 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

- T. Wajima: Copper recovery from multiwire tinned cable using pyrolysis with alkali hydroxide, *Copper 2022*, online(11/13-17) (2022)
- 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 (11/22-24) (2022)
- T. Wajima: Copper recovery from multiwire tinned cable using sodium hydroxide, *4th International Symposium on Engineering and Technology Innovation (ISBENS2023)*, Okinawa(7/26-28) (2023)