

平成21年 6月 1日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19550193  
 研究課題名（和文） アスベスト廃棄物からのアスベストの抽出と無害化およびその有効活用  
 研究課題名（英文） Extraction of asbestos from industrial asbestos waste, detoxification and its effective use  
 研究代表者  
 橋本 忍 (Hashimoto Shinobu)  
 名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授  
 研究者番号：10242900

研究成果の概要：わが国で使用されたアスベストの中で最も使用頻度の高かったクリソタイルについて、またその含有量の多い「吹き付けアスベスト」からのクリソタイルの抽出と無害化、およびその処理物の有効活用を考えた。基礎的に、クリソタイルの電子セラミックスである高周波磁器の原料としての有効性を検討するために、クリソタイルの塩酸による無害化と、得られた非晶質シリカと試薬のマグネシアとの高温固相反応によるフォルステライトの作製を行った。得られたフォルステライトの高周波磁器としての性能指標である誘電率と品質係数について評価した。その結果、クリソタイルを原料とするフォルステライトの誘電率： $\epsilon$ は6~7、品質係数  $Q \cdot f$ (GHz)値は50000弱で、有害廃棄物であるクリソタイルから付加価値の高い電子材料へ転換利用できる可能性を見出した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学・無機工業材料

キーワード：アスベスト、クリソタイル、クロシドライト、アモサイト、フォルステライト、高周波磁器

## 1. 研究開始当初の背景

クリソタイルを始めとするアスベストを含む産業廃棄物の処理が社会問題となった。これまでの埋め立て処分が主流の廃棄方法に対して、環境省は1500℃以上の加熱による熔融減容化処理を推奨した。しかし、エネルギーコストがかさむ上に、何より熔融処理

施設が不足している。処理方法をこれまでの埋め立て処分に頼るとしても、処分場の枯渇の問題が取り上げられるようになった。そこで、廃棄物からアスベストのクリソタイルを抽出し、それを有用な2次窯業原料や、付加価値の高い電子セラミックスなどの工業製品に作り換えることができないかを考えた。

アスベスト廃棄物の再利用法に付加価値が見出されれば、有害物質であるアスベストのさらなる処分の促進と、埋め立て処分場の枯渇の問題を解決できると考えた。

## 2. 研究の目的

クリソタイルの塩酸処理による JIS A 1481:2006 に則った無害化条件の確立を行う。次に、その塩酸処理して得られた非晶質シリカを原料として、マグネシアとの高温固相反応によりフォルステライト焼結体を作製する。その焼結体の誘電率および品質係数特性を評価することで、高周波エレクトロデバイスとしての有効性を検討する。

## 3. 研究の方法

### (1) 塩酸処理によるクリソタイルの無害化

塩酸は 3 モルおよび 6 モルの濃度の 2 種類準備した。カナダケベック州産のクリソタイルを使用した。100℃未満の温度処理の場合には 6 モルの塩酸を、100℃を超える場合には 3 モルの塩酸を用い、高温高压処理に耐えるテフロン容器を用いた。

100ml の塩酸水溶液に対し、1 グラムのクリソタイルを入れ、所定の温度で所定の時間保持した。処理後、純水でよく処理物を洗浄した。その後乾燥して得られた試料に対して XRD 分析によりその構成相を同定した。さらに位相差顕微鏡により JIS A 1481:2006 の規格に則ったクリソタイルの有無を判定し、無害化条件を確定した。加えて BET (窒素吸着法) による比表面積の測定を行った。

### (2) フォルステライトの作製とその電気的特性評価

クリソタイルの塩酸処理後に無害化された非晶質シリカと、試薬の塩基性炭酸マグネシウムを 800℃で仮焼して得られた活性なマグネシアとを、フォルステライトの化学量論比に混合して出発原料とした。その圧粉成形体を作製し、それを大気雰囲気中で加熱することで試料体を作製した。他に、この出発原料を PECS (パルス通電焼結) 装置にて焼結した。得られた試料体の密度、XRD 分析による構成相の同定、およびネットワークアナライザー (アジレント社製 8720ES) 装置を用いて誘電率  $\epsilon$  および品質係数  $Q \cdot f$  を測定した。

## 4. 研究成果

### (1) 塩酸処理によるクリソタイルの無害化

6 モル塩酸の浸漬時間を 3 日間とし、100℃未満の種々の温度で処理した試料の XRD 分析結果を図 1 に示す。結果より 50℃で 3 日間加熱処理したクリソタイルは、完全に非晶質化したことがわかる。この試料に対して JIS A 1481:2006 に則った位相差顕微鏡による判定結果の例を図 2 に示す。クリソタイルであ

れば赤紫色に呈色して観察されるはずであるが、この 50℃で 3 日間処理した試料からはクリソタイルは観察されず、完全に無害化されたことが分かった。

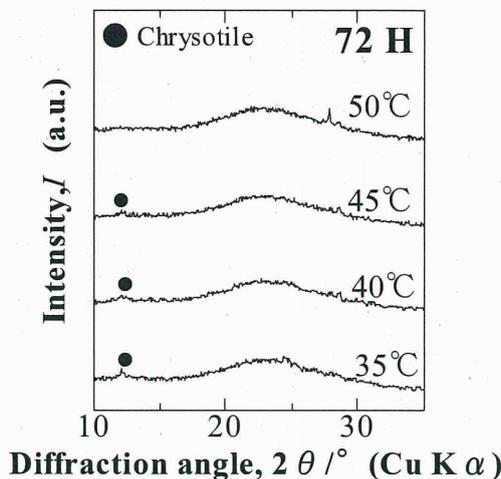


図 1 各温度で 6 モル塩酸に 3 日間浸漬したクリソタイルの XRD 回折図形

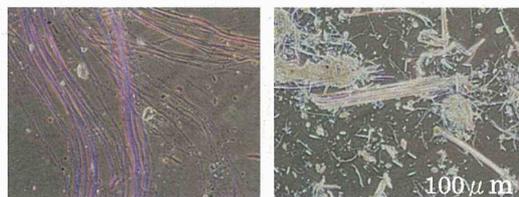


図 2 未処理クリソタイル (右) と 50℃で 3 日間加熱処理した試料 (左) の位相差顕微鏡観察結果

次に、処理時間の短縮化を目的として、テフロン高温高压容器を用いて 100℃を超える温度での 3 モル塩酸による浸漬処理を行った。その結果を図 3 に示す。

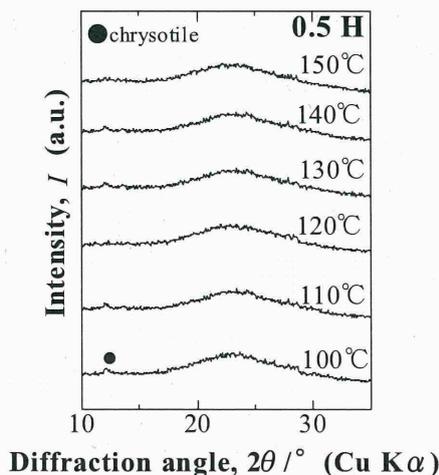


図3 各温度で3モル塩酸に30分浸漬したクリソタイルのXRD回折図形

XRD結果分析から、120℃で30分の加熱で完全にクリソタイルの回折線が消失した。そこで図4に示すように、位相差顕微鏡による詳細な評価を行った。

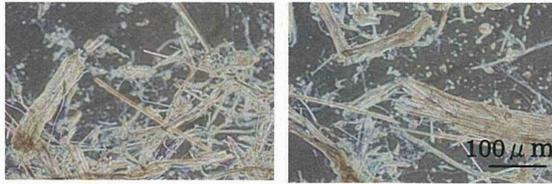


図4 120℃で30分処理した試料(右)と150℃で30分処理した試料(左)の位相差顕微鏡観察写真

120℃で加熱した試料からは、赤紫色に呈色する粒子はみられず、完全に無害化したことが判明した。100℃を越える温度での塩酸による加熱処理は、クリソタイルの分解反応を促進することが分かった。

しかしながら、塩酸処理によるクリソタイルの無害化条件としては、その処理操作の安全性から100℃以下の温度を採用した。50℃で3日間の処理で完全に無害化できたが、さらにより確実に無害化した試料をフォルステライトの作製のために供する目的から、6モル塩酸によるクリソタイルの処理温度を80℃(50℃より30℃高いより安全な条件)とした。図5は、80℃の6モル塩酸で3日間浸漬した後に粉砕した非晶質シリカのSEM観察写真である。粉砕処理を施すことで、形状からもその安全性が認められる。



図5 80℃の6モル塩酸に3日間浸漬して得られた非晶質シリカを粉砕した試料のSEM観察写真

この得られた非晶質シリカの化学組成を蛍光X線分析により求めた。その結果を表1に示す。不純物としてマグネシアやアルミナが

含まれているものの、ほぼ99%のシリカであることが分かった。次に試薬の塩基性炭酸マグネシウムを800℃で仮焼して得られたマグネシアの化学組成を、同様に蛍光X線分析により求めた結果を表2に示す。

表1 非晶質シリカの化学組成(%)

SiO <sub>2</sub>	98.67
MgO	0.65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.14
CaO	0.12
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.07
NiO	0.01

表2 マグネシアの化学組成(%)

MgO	99.72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.24
SiO <sub>2</sub>	0.02
CaO	0.01

## (2)フォルステライトの作製とその電気的特性評価

上記非晶質シリカとマグネシアをフォルステライト(Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)の化学量論組成比になるように秤量して混合後、大気圧焼成の場合には、150MPaのCIP(冷間静水圧加圧)成形した試料を各温度で3時間加熱した。その場合の昇降温速度は5℃/minとした。一方、PECS(パルス通電焼結)による合成の場合には、30MPaの荷重下、各温度で30分間保持した。この場合の昇温速度は50℃/minとし、加熱保持後、電源のパワーを切って試料は自然冷却した。

はじめに、PECS装置を用いて合成した試料のXRD分析結果を図6に示す。いずれの試料からもわずかなマグネシアが検出されたがすべての加熱温度に対する主相はフォルステライトであった。そこでフォルステライトの理論密度3.22×10<sup>3</sup>kg/m<sup>3</sup>に対する得られた試料体の密度の相対密度の変化を図6に示す。試料体は1300℃の加熱で既にその相対密度が99.7%に達しており、さらにその温度以上ではほぼ100%に達しているとみて

よい。PECS 焼結は緻密試料体の作製に有効であることがわかった。

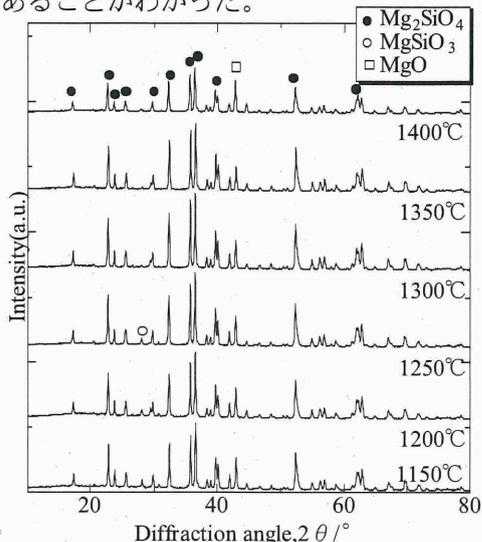


図6 PECSにより得られた試料体のXRD分析結果

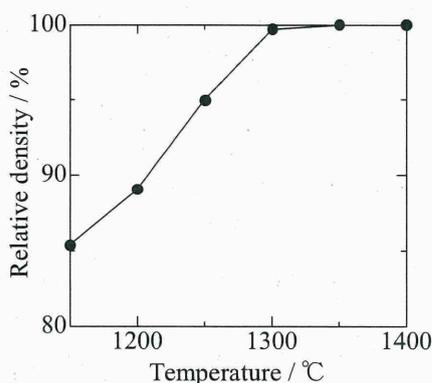


図7 PECS 試料体の相対密度変化

そこで、PECSにより得られた試料体の電気的特性をネットワークアナライザーによって測定した結果を表3に示した。誘電率は6-7であったが、品質係数は温度の上昇と共に増加して1300°Cで最大となり、その値は約4400であった。

表3 PECSにより得られた試料体の電気的特性

焼成温度 (°C)	誘電率 $\epsilon_r$ (-)	品質係数 $Qf_0$ (GHz)
1150	5.94	10302
1200	6.22	15547
1250	6.66	22801
1300	7.08	43536
1350	7.05	32885

1400	7.29	28915
------	------	-------

さらに加熱温度を上げると、品質係数は低下する傾向を示した。これはPECS装置内の試料は真空下の炭素型中で加熱されることにより、酸素が欠損するなどより高温では不安定な化合物となり、品質係数が低下したと考えられる。概観上、試料体の色も黒っぽくなり、試料中局所的に金属まで還元された可能性もあるとみられた。

次に、大気中で加熱した試料体の構成相の変化を図8に示した。マグネシアがわずかに含まれるが、主成分がフォルステライトであることも、PECSにより得た試料体の場合とほとんど同じであった。

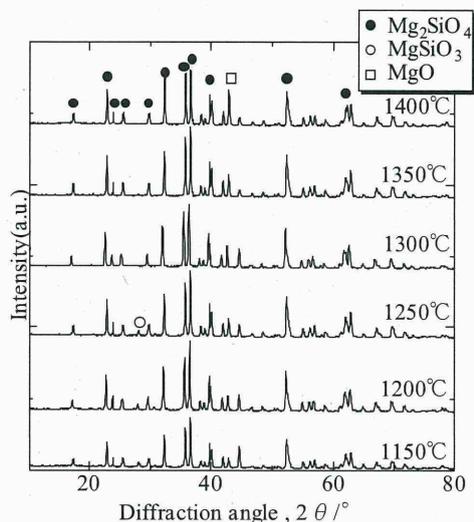


図8 大気焼成により得られた試料体のXRD分析結果

PECSを用いた場合と同様に、フォルステライトの理論密度から相対密度を算出し、それを図9に示した。PECSを用いた場合と違い、焼成温度の上昇と共に相対密度が上昇した。加熱温度が1400°Cの場合でも相対密度は91.0%であった。大気中の常圧焼成では緻密化は難しいとみられた。

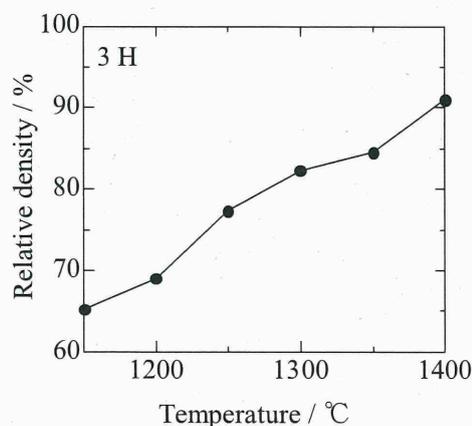


図9 大気焼成による試料体の相対密度変化  
最後にこの大気焼成により得られた試料体の電気的特性について評価した結果を表4に示した。誘電率はPECSにより得られた試料体の場合より若干低く5-6の値であったが、品質係数は温度の上昇と共に大きくなり、1400℃の場合に約50000の値を得た。この値は市販のフォルステライト磁器の30000前後の値よりも大きく、廃棄物を処理して得られた原料から作製された試料としては十分な品質係数の値を持つものであることが明らかとなった。

表4 大気焼成により得られた試料体の電気的特性

焼成温度 (°C)	誘電率 $\epsilon_r(-)$	品質係数 $Qf_0(\text{GHz})$
1150	5.29	12622
1200	5.65	20966
1250	6.05	33929
1300	5.62	26490
1350	5.68	48501
1400	6.33	49616

結論として、アスベスト廃棄物は高性能な電気材料へ転換するための資源となり得ることがわかり、今後のアスベスト廃棄物の処理のあり方にも明るい方向性を与えるものと期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4件)

- ① **S. Hashimoto**, "Detoxification of Asbestos-Cement Waste and Its Application of Cement Products," *Journal of the Technical Association of Refractories, Japan*, [Review] 29 [1] 15-20 (2009) 審査無し.
- ② **S. Hashimoto**, H. Takeda, A. Okuda, A. Kambayashi, S. Honda, Y. Iwamoto and K. Fukuda, "Detoxification of Industrial Asbestos Waste by Low-temperature Heating in a Vacuum," *J. Ceram. Soc. Japan*, **116**, 242-246 (2008) 審査有り.
- ③ 武田はやみ, **橋本忍**, 奥田篤史, 本多沢雄, 淡路英夫, 福田功一郎, "吹き付けアモサイトの無害化," 日本セラミックス協会学術論文誌, 115 [9], 562-566 (2007)

審査有り.

- ④ **橋本忍**, 武田はやみ, 奥田篤史, 上林晃, 本多沢雄, 淡路英夫, 福田功一郎, "アスベストを含む廃建材の無害化とセメント製品への適用," 日本セラミックス協会学術論文誌, 115 [4], 290-293 (2007) 審査有り.

〔学会発表〕(計 6件)

- ① 脇本大樹, **橋本忍**, 仁科論子, 武田はやみ, 井上幸司, 岩本雄二, 「クリソタイルの酸処理による無害化とエレクトロデバイスへの適用」日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 2008年12月6日(名古屋工業大学)
- ② 仁科論子, **橋本忍**, 脇本大樹, 武田はやみ, 本多沢雄, 岩本雄二, 奥田篤史, 「クリソタイルの酸処理による無害化」日本セラミックス協会第21回秋季シンポジウム, 2008年9月17日(北九州)
- ③ 武田はやみ, **橋本忍**, 奥田篤史, 本多沢雄, 岩本雄二, 福田功一郎, 「真空低温加熱によるアスベスト建築廃棄物の無害化」日本セラミックス協会2008年年会, 2008年3月22日(長岡技術科学大学)
- ④ 相川賢一郎, **橋本忍**, 武田はやみ, 本多沢雄, 岩本雄二, 福田功一郎, 「クリソタイルの無害化とマイクロ波誘電体としての適用」日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会2007年12月8日(名城大学)
- ⑤ **橋本忍**, 武田はやみ, 奥田篤史, 本多沢雄, 淡路英夫, 福田功一郎, 「位相差顕微鏡を使った加熱後アスベストの検出限界」日本セラミックス協会第20回秋季シンポジウム(名古屋工業大学)
- ⑥ 武田はやみ, **橋本忍**, 奥田篤史, 本多沢雄, 淡路英夫, 福田功一郎, 「吹き付けアモサイトの無害化」日本セラミックス協会第20回秋季シンポジウム(名古屋工業大学)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1件)

名称:アスベストからの高周波用フォルステライト磁器の製造方法

発明者:武田はやみ, 橋本忍, 藤正督

権利者:名古屋工業大学

種類:特願

番号:2008-63497

出願年月日:平成20年3月13日

国内外の別:国内

○取得状況(計 0件)

〔その他〕  
特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

橋本 忍 (Hashimoto Shinobu)  
名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：10242900

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

以上