

機関番号：52301

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20510082

研究課題名 (和文)

アスベストの塩を用いた低温分解の分解過程の検討

研究課題名 (英文)

Investigation of low temperature decomposition process of asbestos using salts

研究代表者

藤重 昌生 (FUJISHIGE MASAO)

群馬工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号：70218999

研究成果の概要 (和文)：

セメント-アスベスト複合材の処理時に少量の塩を用いた分解過程の検討を行った。分解助剤として最も効果的であった CaCl_2 は $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$ が生成することによる Cl 含有率の増加によってセメント原料への展開が困難であった。この化合物を合成し、熱特性を調べ、実処理物中の Cl 成分除去を試みたが困難であることから、Cl 成分を含まない分解助剤の検討と処理時間の短縮化を図った。

研究成果の概要 (英文)：

The decomposition process of cement-asbestos composites when a small amount of salt is added was investigated. The most effective additive, CaCl_2 , makes recycling of decomposed products into raw materials for cement difficult due to increase in Cl content from formation of $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$. The compound was synthesized and thermal properties were measured. Removal of Cl content in the actual processed material was difficult, thus we investigated decomposition additives without Cl content and methods to reduce processing time.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
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：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学 ・ 環境技術・環境材料

キーワード：スベスト、アスベスト廃棄物、アスベストの分解、低温分解

1. 研究開始当初の背景

(1) アスベストによる健康障害は、戦後国最大の公害問題になると予測されている。これまでも、大きな公害問題、環境問題が発生しているが、それを遙かに超える社会問題となるものである。残念なことは、アスベスト廃棄物の最終処分場は、飛散を防止する保管場所ではなく、飛散性廃棄物の唯一の無害

化処理方法も高コストであり、僅かに熔融処理される場合においても、年間の処理量は1300トンである。さらに溶融物中の未溶融物とされる量は700トンで、再び飛散性アスベスト廃棄物として扱われるなど、高コスト・非効率のため、利用率の向上は期待できない。

(2) アスベストの無害化に関する研究は、環

境省令で従来の無害化基準の制約から「1500℃以上」と「ガラス化」というキーワードがはずれ、「無害な性状」としたことにより、多くの分解方法が提案されている。しかし、多くの場合、建材中のアスベスト含有判定基準（JIS A 1481 基準：1：粉末X線回折でアスベストがない。2：位相差顕微鏡でアスベストがない。）を用いて、アスベストの無害化を唱えている。しかし、この無害化方法は単純に「550℃～1000℃程度の加熱でアスベスト（クリソタイル）が脱水反応により、容易にフォルステライトを形成する事を利用しているのみである。このフォルステライトの外観は茶色味をおびたアスベストであるが、結晶構造が異なるために、粉末X線回折や位相差顕微鏡ではアスベストと認定されない。走査型電子顕微鏡で観察すると、1000℃であっても、アスベスト類似の繊維形態を保持している。また、アスベストの加熱物であるフォルステライトをラットに曝露させた試験でも、その有害性は指摘されている。NEDによる大規模研究においても、「アスベスト類似形状の繊維を残すフォルステライト生成による無害化の研究」を行っていることに不安がある。

(3) 本課題となるアスベストの分解現象は、平成 17 年 8 月 31 日に特許庁に出願し、2 ヶ月後の 11 月 1 日に特許査定を受け成立した（特許 3747246 号「アスベスト含有複合材のアスベスト無害化方法」によるものである。短期間で特許が成立したのは、出願内容が、新規性、進歩性および経済性に秀でたものであることの証である。このことは、本研究のようなアスベストを 700℃という低温で分解（非繊維化、非アスベスト化）し、さらには、分解剤添加処理のような分解処理物の増加が無い処理方法は、どこにも見当たらない。しかしながら、アスベストが 700℃という低温で分解する事実を発見したことであって、現象のみが先行し、詳細な分解機構等に関しては未解決な部分が多く、実証研究あるいは実用化研究の促進には本研究課題のような詳細研究が待たれている。

2. 研究の目的

本研究は、安全で、安心な、低温でのアスベストの非繊維化、非石綿化を実施するものである。この目的を達成するために、アスベストセメント複合廃材に塩(CaCl₂)を添加することで CaCO₃-CaO-CaCl₂ 融体が寄与する関係を、現象観察から得た情報による推測にとどめてきた反応機構や分解のメカニズムについて解明することが、実用化に向けての重要な情報と期待される。アスベストと CaCO₃-CaO-CaCl₂ 融体の反応、アスベストブロックへの融体の浸透、分解の解明のため、主に 3 種類の実験を実施する。

(1) Cl 系化合物を併用するアスベストの低温分解

アスベスト含有試料を 600-800℃、塩の添加量を炭酸カルシウムの 5-0.1mass%の範囲で添加する。700℃・塩添加量 1-2mass%ではアスベストの分解速度は速いので、分解速度の遅い領域で、アスベスト繊維の変化、アスベスト繊維が分解した生成物 Ca₂SiO₄、Ca₃SiO₄などの CS 化合物、および、CaO と反応性の低い MgO 成分の状態を比較する。評価に際しては、分析の前処理を含め、多くのノウハウを用いるとともに、分析項目については、FE-SEM(EDS), XRD, TEM などによる多方面の評価を行う。さらに、スレート板のようにセメントの補強に用いる太いアスベストを含む材料についても試み、分解助剤の浸透について評価する。

塩を添加することで CaCO₃-CaO-CaCl₂ の融体が生成する。この融体生成を前述実験条件で TD/DTA 測定を行い、融体生成と分解状況を評価解析する。

(2) アスベストセメント複合廃材に極少量の塩を添加する事で生成する融体を利用した分解方法の確立する上で重要となるのが、処理物の用途確保である。対象物はアスベストセメント複合材であり、排出量が 4000 万トン以上であることから、セメント原料への展開が重要な用途と考えられる。しかし、少量の CaCl₂ 添加による処理物中の Cl 成分含有量をセメント中の 0.1mass%以下という基準(JIS R 5214)に対応させる必要がある。もう一つの目的として、分解生成物中の Cl 成分含有化合物の同定と、その熱特性評価、Cl 成分除去、あるいは CaCl₂ 以外の分解助剤について検討することとした。

3. 研究の方法

(1) スレート材の切り子（電動のこぎりの切りカス）と塩素系化合物を併用する試薬アスベストの低温分解

①-1 スレート切り子、塩化カルシウム混合試料をマッフル炉で焼成した。焼成温度、時間、塩の添加量を調整した。

①-2 分解物の分析

アスベスト由来繊維の有無を分解性生物の酢酸洗浄によりカルシウム成分等を溶解除去し、メンブランフィルターでろ過溶解残滓について、アスベスト由来繊維の有無や溶融物の組成などについて FE-SEM, EDS, XRD, TEM などにより分析する。

②-2 熱分析(TG/DTA)測定

融体生成条件、吸熱ピークを比較、塩添加量と溶融時の塩蒸発、などを検討した。

(2) アスベスト（クリソタイル、クロシドライト、アモサイト）について、CaCO₃-CaO-CaCl₂ 融体利用の分解を試

みた。

- (3) 添加した塩化カルシウムは、カルシウム成分に融体の生成に貢献し、アスベスト表面に十分に付着し、分解が進行するが、分解生成物中に $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$ が生成し、塩化カルシウム添加量が増加すると増加した。セメント中の塩素含有量を 0.1mass%以下とする現行のセメントの基準値(JIS R 5214)に対応するための Cl 成分低減処理法についても検討した。また、分解処理時間の短縮化を試みた。
- (4) スレート板小片に塩化カルシウムを含浸させ、スレート板中に含まれる補強用の太いアスベストの分解を試みた。
 - (3)同様に、分解処理時間の短縮化を試みた。
- (5) $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$ の多結晶、単結晶を生成し、アスベスト分解処理物の $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$ について、熱特性、熱分解による塩素成分の除去について検討した。
- (6) CaCl_2 に代わる分解助剤 (Cl 成分を含まない) の探索と処理時間の短縮化を検討した。

4. 研究成果

- (1) アスベスト繊維の低温分解

アスベストの低温分解実験は焼成温度、焼成時間(昇温時間と保持時間の短縮)、および低温分解の特徴の塩添加量を変えて行った。以前は、アスベストの非繊維化に力点をおいたが、本実験では分解条件を変更することでアスベスト残存量が異なることが分かった。このことから、アスベスト繊維の分解速度に及ぼす因子が評価できる可能性が出てき。初年度(20年度)は、繊維径の大きいスレート板切り粉を用いたため砂利由来と思われる石英質粒子などが残存し、正確なアスベスト由来成分を定量的に評価することが出来なかった(Fig. 1)。

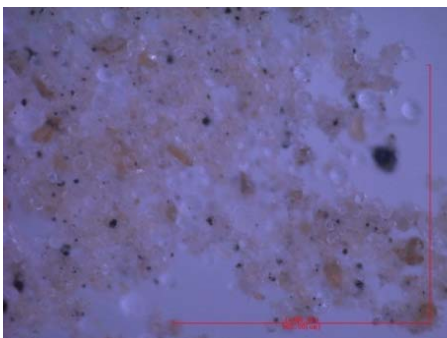


Fig. 1 試料 No.5 (CaCl₂ : 1.5%、1000℃、5秒保持焼成物の酢酸処理残滓)

このため、引き続き不純物を含まないアスベスト-炭酸カルシウム-塩化カル

シウムの系で検討、比較する。



Fig. 2 試料⑩ デジタル顕微鏡写真(50倍)

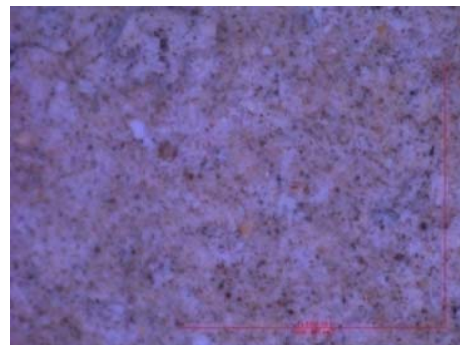


Fig. 3 試料⑧ デジタル顕微鏡写真(400倍)

- (2) スレート板への CaCO_3 - CaO - CaCl_2 融体浸透

スレートの断面をデジタル顕微鏡(x400, x2000倍)で観察すると、未熔融部分は確認されなかった。最も CaCl_2 添加量が多く、加熱時間の長い試料⑩の断面のデジタル顕微鏡(50倍)による観察結果を Fig. 2 に示す。未熔融部分は無く、繊維状物も確認されなかった。同じく、試料⑦~⑩の試料断面・表面からも未熔融部分、繊維状物は確認されなかった。酢酸処理をして観察すると、片面のみを加熱したスレートよりもアスベスト由来の繊維状物質は少なく、データのばらつきが少なかった。繊維状物が最も少なかった試料⑧の酢酸処理残滓のデジタル顕微鏡による観察結果を Fig. 3 に示す。粒子表面を 400 倍で観察したとき、酢酸処理後のアスベスト残存繊維本数は 1000 粒子あたり 0.50 本であった。これは酢酸処理残滓質量が、酢酸処理前の約 25mass%に減少していることから、焼成試料中のアスベスト繊維の 4 倍濃縮に相当する。本研究の両面加熱は、片面を加熱してから放冷して再度裏面を加熱したが、同時に加熱処理をすることができれば、さらに効率よくアスベストが処理できると考えられる。

試料表面に熱電対をのせ、その部分に赤外線照射を行い加熱した。この時、照射面の一部が着色するまで出力変動が大きく、熱電対による温度制御がスムーズでなかった。これは、試料が白色のため反射が大きいと考えられ、ある点が着色するとすぐに溶融が始まることから、熱吸収効率を上げる目的で試料の中央にべんがらを塗布して加熱した。その試料の観察結果を Fig. 4 に示す。表面は黒く溶融しており、表面にアスベスト由来の繊維状物は確認されなかった。また、べんがら塗布のない試料は、スレートの温度上昇がプログラムに比べると昇温が追いつかなかったが、べんがらを塗布した試料は、ほぼプログラム通りに試料の温度が上昇した。加熱初期の照射エネルギーを効率よく利用するために、表面塗布物の効果について検討する必要性を見出した。

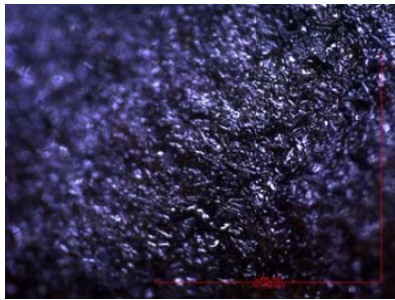


Fig. 4 ベんがら塗布試料 デジタル顕微鏡写真(400倍)

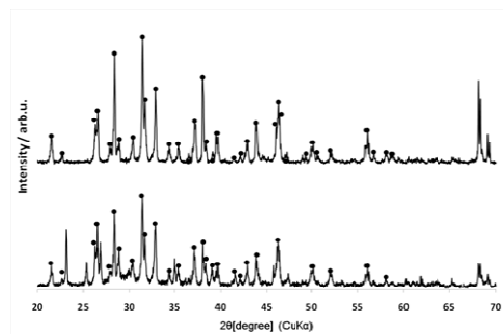
アスベスト(クリソタイル)の分析用標準試料(太さ 10 μm 以上)の分解を試みた。また、クリソタイルと同時に、多種アスベストが分解可能か同様に分析用標準試料を用いて比較した。繊維の外観が剣のようで鋭いクロシドライトの処理試料以外は、繊維の残骸が認められなかった。クロシドライトについても、非常に太い繊維が時々見られるのみであったが、わずかに構造と分解速度に差が認められた。しかし、分析用の破碎試料中からは認められなかった。焼成試料だけでなく、カルシウム成分を除去しアスベスト由来繊維を濃縮する酢酸処理による残滓を含めた生成物の観察を行った。現在の建材中のアスベスト分析法(JIS A 1481)は、位相差顕微鏡によるスクリーニングと粉末X線回折法による定量法であるが、加熱により結晶構造が変化していることもあり、位相差顕微鏡ではアスベストは検出されなかった。

- (3) 本研究は、カルシウム化合物と塩(塩化カルシウム)を併用する試薬アスベ

トの低温分解研究である。アスベストの分解はアスベスト(クリソタイル)と添加の酸化カルシウムの反応によるCS化合物(ケイ酸カルシウム)の生成とMgO(クリソタイル構成化合物)の残存によって、進行する。添加した塩化カルシウムは、カルシウム成分に融体の生成に貢献し、アスベスト表面に十分に付着し、分解が進行するが、分解生成物中に少量の $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$ が生成した。当然ながらこの量は塩化カルシウム添加量が増加すると増加した。しかし、4000万トン以上といわれるアスベスト含有廃棄物を分解処理した後は、セメントとして再利用することが望ましく、セメント中の塩素含有量を0.1mass%以下とする現行の基準(JIS R 5214)対応のための処理法についても検討した。アスベスト分解処理物の $\text{Ca}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{CaCl}_2$ について、熱特性、塩素成分の除去について検討し、分解温度の高温化と処理温度の短時間化で、実用化条件を検討した。

- (4) アスベスト分解処理物中の残留Cl成分の塩素の形態について

残留塩素は $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$ によるものであることが分かった。このため、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{CaCl}_2$ の多結晶、単結晶を調製した(Fig.5)。熱分析により結晶構造の変化温度や分解により CaCl_2 融体の生成温度など特徴を調べた。さらに、ガス流通下での $\text{Ca}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{CaCl}_2$ を加熱や加熱時の減圧、水洗浄などを施した後、含有Cl成分量を測定した。高温長時間のガス流通下加熱により、塩素成分の除去(0.1mass%以下)が可能であったが、実際のスレート分解物中のCl成分除去は困難であり、当初の目的である「省エネルギー的アスベスト分解法の構築」から離れた(Table 1)。



● $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$
単結晶(上)、針状多結晶(下)

Fig. 5 調製 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$ のX線回折図

- (5) CaCl_2 以外のアスベスト分解助を用いたアスベストの迅速分解法を検討
同時解決を試み、分解助剤に炭酸塩や

硫酸塩を用いて、加熱保持時間が 30 秒
Table 1 アスベストセメント複合材の分解

Chlorine content removal conditions	Residual chlorine [mass%]
Untreated sample	4.23
850° C - 12h	4.36
850° C - 24h	3.87
850° C - 36h	2.74
850° C - 48h	3.23
800° C - 3h vacuum	2.08
1100° C - 3h	1.14
1100° C - 45h	0.50

物中の塩素除去法と残存 Cl 量

以内であってもアスベスト(試薬)を分解する分解助剤を含めたアスベストの分解反応条件を見いだした。実際の廃棄物アスベストを用いて確認する必要があるが、「省エネルギー的アスベスト分解法の構築」に向けての成果を得た (Table 2)。

Table 2 モデルスレーットの急速溶融
実験結果

試料番号	添加試料	加熱温度 [°C]	繊維量 (本/約 1000 粒子)
1	A	800	1.29
2		900	1.29
3		1000	1.57
4		1100	0.86
5	B	800	3.14
6		900	2.43
7		1000	1.14
8		1100	0.43
9	C	800	1.14
10		900	1.00
11		1000	0.57
12		1100	0.57
13	D	800	1.43
14		900	1.14
15		1000	1.00
16		1100	0.29
17	なし	800	18.00
18		900	16.86
19		1000	14.29
20		1100	10.86

本結果により、アスベストセメント複合材の廃棄物について、分解処理物のセメント原料への再利用の可能性が広がった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.gunma-ct.ac.jp/inorg/kojima/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤重 昌生 (FUJISHIGE MASAO)
群馬工業高等専門学校・物質工学科・
准教授

研究者番号: 70218999

(2) 研究分担者

小島 昭 (KOJIMA AKIRA)
群馬工業高等専門学校・特任教授

研究者番号: 40042593