廃棄物処理等科学研究費補助金　研究報告書概要版

廃棄物処理等科学研究費補助金　研究報告書概要版

・研究課題名・研究番号=アスベストの低温融解による無害化研究（Ｋ１８０３）

・国庫補助金精算所要額（円）=16,819,000 円（18年度の所要額）

・研究期間（西暦）=2006-2007

・研究年度（西暦）=2006

・代表研究者名=小島　昭（群馬高専）

・共同研究者名=藤重昌生（群馬高専）

・研究目的=

本研究の目的は、アスベストを化学反応を活用して、出来る限り低温で分解無害化し、溶融化する技術を開発することである。そのためには、アスベスト建築廃材に極少量の分解助剤（例えば、塩化カルシウムなど）を添加し、700℃という低温で、Ca_2SiO_3 のような複合酸化物と酸化マグネシウム等に変換し、アスベストを分解する。分解したアスベストにガラスを添加し、再度、できるだけ低い温度に加熱することで分解生成物のガラス化を試み、安全・安心な分解方法の確立とともに、分解生成物の再資源化についても検討する。また、溶融するための再加熱でなく、分解と溶融の同時処理についても検討する。

１．塩を用いたアスベストの低温分解

アスベスト、$CaCO_3$ に、水に溶かした極少量の分解助剤(塩化カルシウムなど)を添加し、所定温度で焼成する。アスベスト（クリソタイル($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$）)とセメント中の酸化カルシウム成分が反応し、Ca_2SiO_3 のような複合酸化物を作り、クリソタイルは分解する。このときの加熱温度、加熱時間、分解助剤の添加量、含浸方法などによる分解条件の検討を行い、最適条件を確立する。

２．アスベスト分解物の溶融化

塩を用い分解生成物は焼結していたが、全体が溶融体にはなっていない。そこで、軟質ガラス粉末と分解生成物を混合し、所定温度（できるだけ低い温度）に加熱し、ガラス化を試みる。具体的には、アスベスト分解生成物と軟質ガラスの混合比、融点降下剤となるアルカリ土類金属炭酸塩等の添加および添加量の影響などを検討し、最適なガラス化条件を確定する。ガラス化処理を行った融解物は、外観観察を行うと共に、粉末 X 線回折でアスベストの残存の有無を検討し、非石綿化を確認する。さらに、走査型電子顕微鏡で非繊維化を確認する。また、アスベストと $CaCO_3$、ガラス化剤を添加し、分解・溶融の同時処理を試み、評価する。

３．アスベスト分解物の安全性の確認

融解物の再資源化を検討し、路盤材、コンクリートやインターロッキングブロックの骨材、タイルなどの有価物としての展開の可能性を探り、安全で安心なアスベスト分解技術を確立するため、ガラス化したアスベスト分解物の安全性について、TEM 観察、マウスを用いた急性毒性などの試験を実施し、安全性の確認を行なう。

・研究方法=

１：塩及び融解助剤を用いたアスベストの分解

アスベストの分解、ガラス化実験は表１に示す混合比で行った。アスベスト（クリソタイル）、炭酸カルシウム及び各融解助剤（塩化カルシウム、炭酸カリウム及び酸化ホウ素）を磁製ルツボに加え混合した。これに純水を加え磁製ルツボ中でよく混ぜ合わせた。この磁製ルツボを、電気炉に入れ、所定温度（800、850、900℃）まで４時間で加熱し、この温度に２時間保持した。加熱試料（４８種類）は、電気炉内で室温まで放冷後、デシケーター中に保存した。得られた処理物は、粉末 XRD 測定及び SEM 観察を行った。

表1アスベストと融解剤の混合比（モル）

試料番号	アスベスト	$CaCO_3$	$CaCl_2$	K_2CO_3	B_2O_3
1	1	3	0.5	1	1
2	1	2	0.5	1	1
3	1	1	0.5	1	1
4	1	0	0.5	1	1
5	1	3	0.5	0	1
6	1	2	0.5	0	1
7	1	1	0.5	0	1
8	1	0	0.5	0	1
9	1	3	0.5	0	2
10	1	2	0.5	0	2
11	1	1	0.5	0	2
12	1	0	0.5	0	2
13	1	3	0.5	0	3
14	1	2	0.5	0	3
15	1	1	0.5	0	3
16	1	0	0.5	0	3

２：酸化ホウ素を用いたアスベストの分解とガラス化の同時処理

表２に示す混合比のアスベストとホウ素の混合物に純水を加え、磁製ルツボ中で十分に混合した。この混合物はマッフル炉に入れ、９００℃まで４時間で加熱し、この温度に２時間保持した。加熱試料は、電気炉内で室温まで放冷後、デシケーター中に保存した。得られた処理物は形態の観察と、粉末 XRD 測定を行った。

表２アスベストとホウ素の混合比（モル）

試料番号	クリソタイル	B_2O_3
17	1	0.1
18	1	0.2
19	1	0.3
20	1	0.4

３：酸化ホウ素と炭酸カリウムを用いたアスベストの分解とガラス化の同時処理

表３に示す混合比でアスベストと酸化ホウ素と融解助剤である炭酸カリウムの混合物に純水を加え、磁製ルツボ中で十分に混合した。これらの混合物はマッフル炉に入れ、所定温度（８００、８５０、９００℃）まで４時間で加熱し、この温度に２時間保持した。加熱試料は、電気炉内で室温まで放冷後、デシケーター中に保存した。得られた処理物は形態の観察と、粉末 XRD 測定及び、ＳＥＭ観察を行った。

表３アスベストと酸化ホウ素と炭酸カリウムの混合比（モル）

試料番号	クリソタイル	B_2O_3	K_2CO_3
21	1	1	1
22	1	2	2
23	1	3	3
24	1	3	0

４：TEM 観察、マウス急性毒性試験

アスベスト分解物およびガラス化物を破砕し、樹脂で固め、薄片化して TEM 分析試料とした。10 万倍、160 万倍で観察、アスベスト特有の空洞の繊維状構造の有無を観察した。また、同様の分解生成物を粉砕し、ラット気管部に投与し、急性毒性試験を行った。

・結果と考察=

１：塩及び融解助剤を用いたアスベストのガラス化物（真空中）

・加熱状況

表１中の試料番号１～３は、８００℃に加熱したが、粉状になり、脆く、亀裂が入っていた。アスベストと融解助剤の量が増えていっても特に変化は見られなかった。水ガラスの量を二倍にした試料番号４～６も、試料番号１～３と同様に粉状になり、脆く、亀裂が入っていた。こちらも、アスベストと融解助剤の量が増えていっても特に変化は見られなかった。試料番号４～６に炭酸カリウムを加えた試料番号７～９、表面に光沢が見られたが、内部は粉状で、脆く、亀裂が入っていた。このことから、アスベストの分解には有用な $CaCO_3$ を加えてしまうと、融点が上昇してしまい溶解しにくいことから、混合比が重要であることが分かった。また、本実験の処理温度では、生成物が粘張で処理物が発泡状態であるため、真空中での加熱を試みたが、低融点成分の揮発のためか、うまく溶解しないことがわかった。

・Ｘ線回折

図１に試料番号７～９のＸ線回折図を示す。これを見ると、すべてにおいてフォルステライト（▽：Mg_2SiO_4）の回折ピークが見られており、繊維状物が残っていたと考えられる。

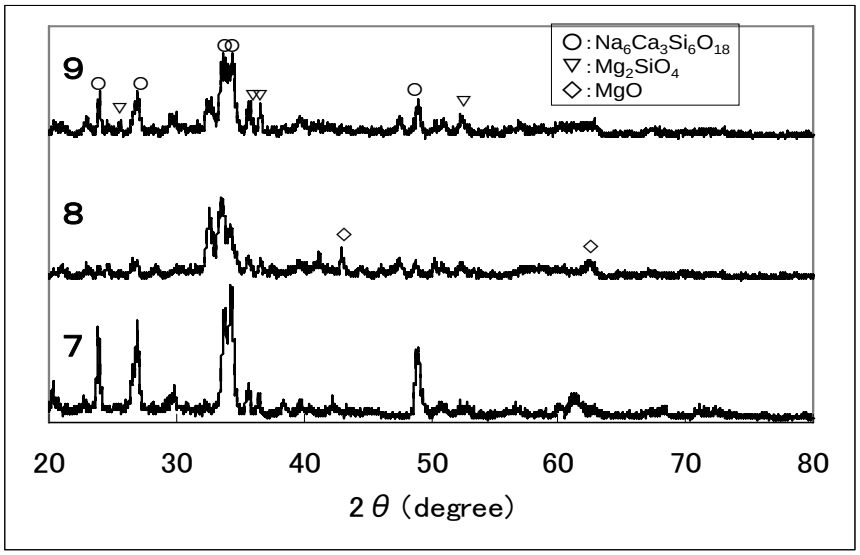


図１　Ｘ線回折図（試料番号７～９）

２：塩及び融解助剤を用いたアスベストのガラス化物（大気中）

・加熱状況

試料番号１０，１１は、試料は硬くなったが、光沢があるのは表面だけで、手で砕ける程度であり、亀裂があった。加熱温度が上がると、試料も硬くなっていた。水ガラスを加えることにより、ガラス状物が生成されやすいと思われたが、加えてもガラス状物は生成しにくかった。

表３の融解助剤に塩化カルシウム､炭酸カリウム及び酸化ホウ素を用いた試料番号１２～１５は、所定温度が上がるにつれ、そして融解助剤の量が多くなると加熱物はより硬くなったが、いずれも脆く手で割れる程度であった。これらの表面を光学顕微鏡で観察すると、半透明な部分と粉っぽい部分があった。これは、個々の物質の融点の違いから昇温段階で分離も混合溶解も不十分なためであった。融解助剤に塩化カルシウム、酸化ホウ素を用いた試料番号２４～２７は所定温度が上がるか、もしくは溶融助剤の量が多くなると硬くなっていった。所定温度８５０℃、９００℃で調製した試料では酸化ホウ素のモル数が２モル及び３モルの試料は、光学顕微鏡で観察すると上記の場合とほぼ同様であったが、手で割れないぐらい硬くなっていた。その他のものはいずれも、脆く手で割れる程度だった。

・　粉末Ｘ線回折

試料番号２４～２７を９００℃で加熱したガラス化物の粉末 XRD パターンを図２に示す。クリソタイル（$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$）の回折ピークは見られないが、フォレステライト($Mg_2(SiO_4)$)の回折ピークが見られるので、繊維状物は残っていた。この回折ピークの強度は、炭酸カルシウム量が少なくなるほど増加した。また、少しブロードになっているので、ガラス状物に近づいていると思われる。所定温度８００及び８５０℃の試料は、ブロードになっておらず、回折ピークも多く出ていたため非晶質のガラス状物にはなっていないと考えられる。

・ＳＥＭ観察

試料２４～２７のＳＥＭ像を観察し、図３に試料２５を示す。クリソタイル特有の細く、短い繊維は消失していた。しかし、平滑なガラス状面は生成されてなく、微細粉が多く付着していた。また、繊維がガラス状物で包まれた様子も観察された。所定温度の違いによる変化は見られなかった

が、所定温度が高くなるにつれ、微細粉の付着が少なくなり、平滑なガラス状面に近づいていた。

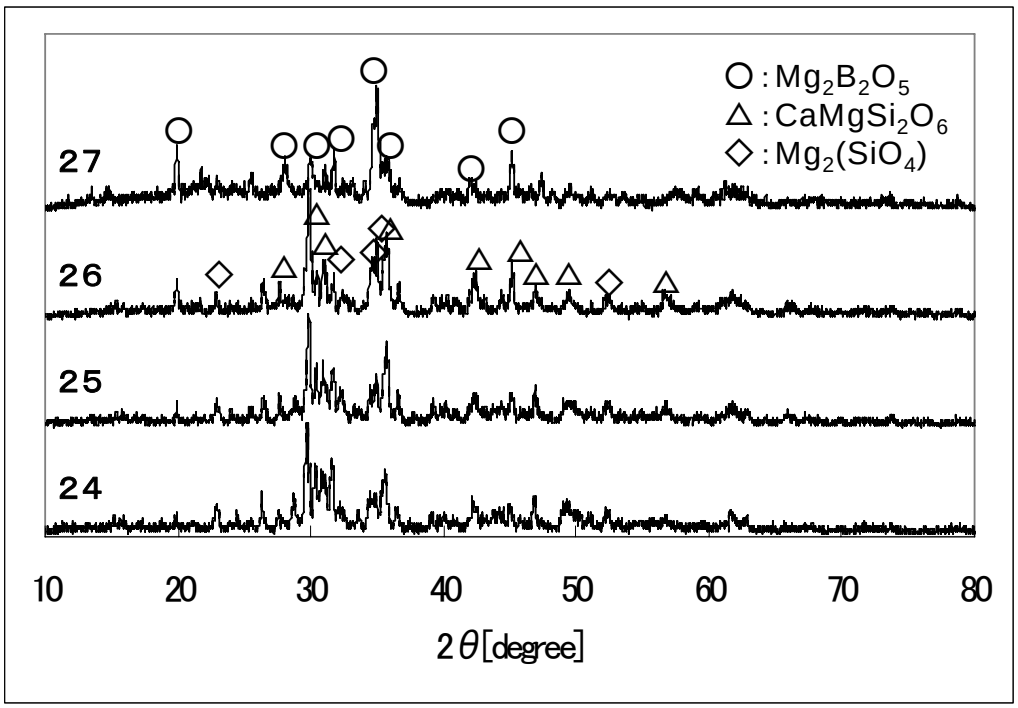


図２　Ｘ線回折図（試料番号２４～２７　加熱温度９００℃）

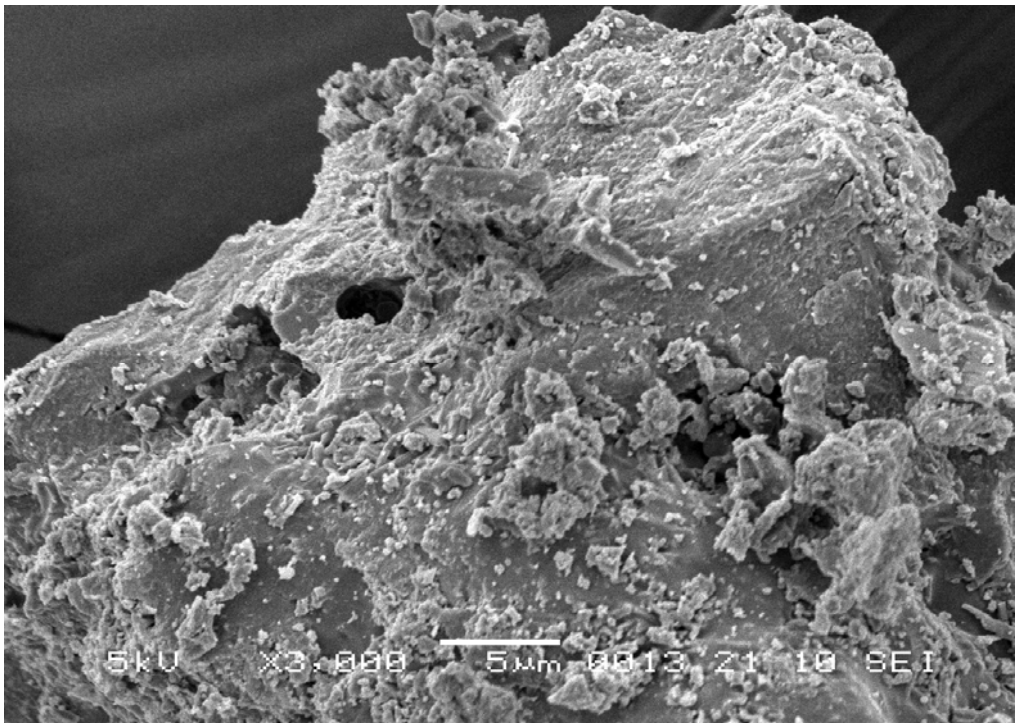


図３　ＳＥＭ図（試料番号２５　加熱温度９００℃）

３：酸化ホウ素と炭酸カリウムを用いたアスベストのガラス化物

・加熱状況

クリソタイルに酸化ホウ素を加えた試料番号２８～３１は、９００℃に加熱したところ、酸化ホウ素の量が多くなるにつれ、加熱物は硬くなった。得られたものは、すべて表面に凸凹があり、脆く、手で砕くと粉末状になった。光学顕微鏡で拡大して観察すると、色の異なる部分があり、均一ではなく、ガラス化していなかった。次に、クリソタイルに酸化ホウ素と融解助剤である炭酸カリウムを加えた試料のうち、酸化ホウ素と炭酸カリウムを加える量の少ない試料番号３２は、加熱後に硬くなったが、光学顕微鏡で拡大してみると溶解した硬い部分と粉状の脆い部分とに分かれていた。また、酸化ホウ素のみを過剰に加えた試料番号３５は、試料番号２８～３１とほぼ同じ結果になった。これは、酸化ホウ素の融点が高いため溶解しなかった。これらの二つの試料は加熱温度を上げていってもあまり変化は見られなかった。酸化ホウ素と炭酸カリウムを多く加えた試料番号３３，３４については、光学顕微鏡で拡大すると、色は半透明な茶色で、平滑なガラス面も生成していた。また、これらの試料は加熱温度を上げるにつれ、気泡がなくなり、均一なガラスになっていた。

・Ｘ線回折

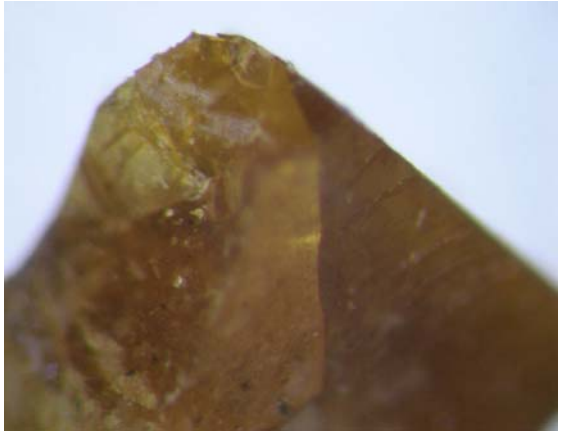
試料番号３２～３５を９００℃で加熱した試料の粉末 XRD パターンを図５に示す。試料３２，３５では、フォレステライト（Mg_2SiO_4）の回折ピークが見られており、繊維状物が残っていたと考えられる。しかし、試料３３，３４では、フォレステライトの回折ピークはなかった。また、試料３３は、完全なブロードになっているので、非晶質のガラスが生成されていた。

・ＳＥＭ観察

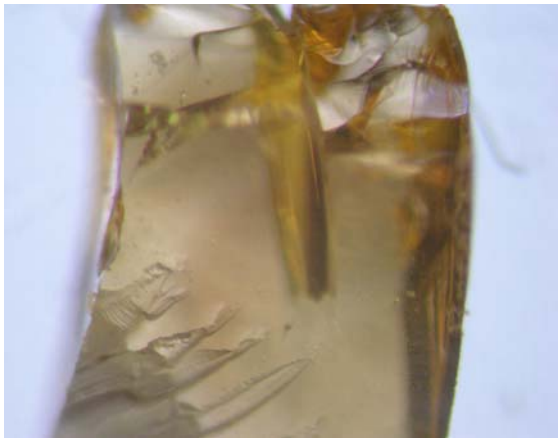
試料番号３３，３４を各所定温度に加熱した試料の走査型電子顕微鏡観察を行った。図６は、試料番号３４を８００℃で加熱した試料の走査型電子顕微鏡画像を示す。これを見ると、繊維は見ら

れず、均一で、平滑なガラス面が生成されていた。また、付着している微細粉も少なかった。そして、他のすべての試料に繊維は見られなかった。

３２



３３



３４

３５

図４　ガラス状物（試料番号３２～３５　加熱温度９００℃）

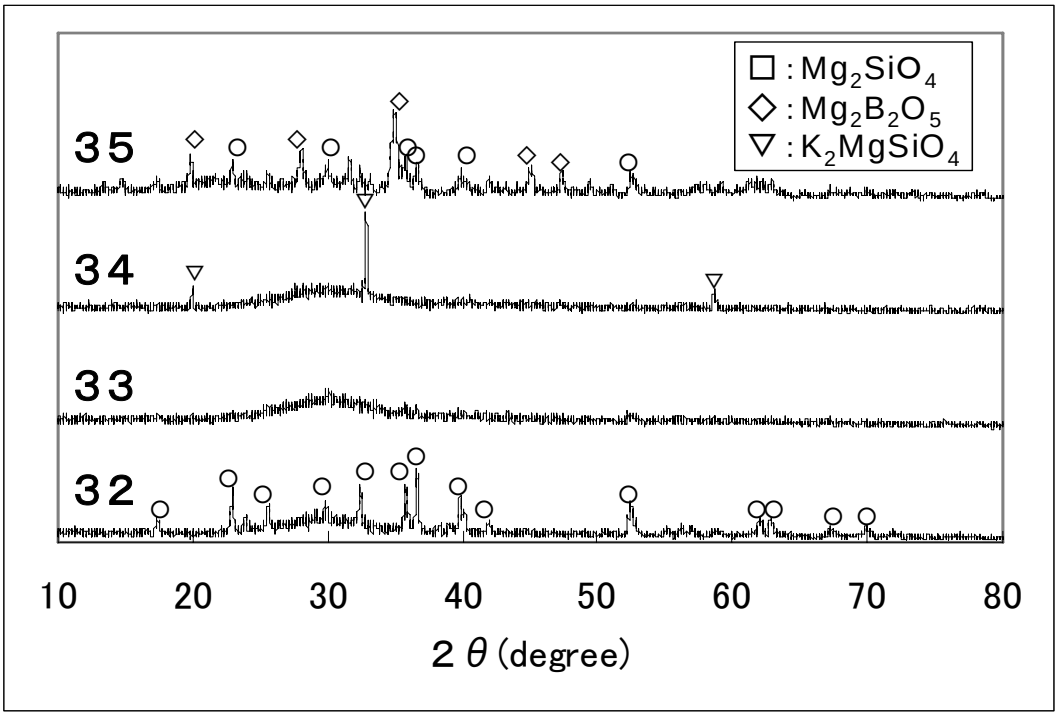


図５　Ｘ線回折図（試料番号３２～３５　加熱温度９００℃）

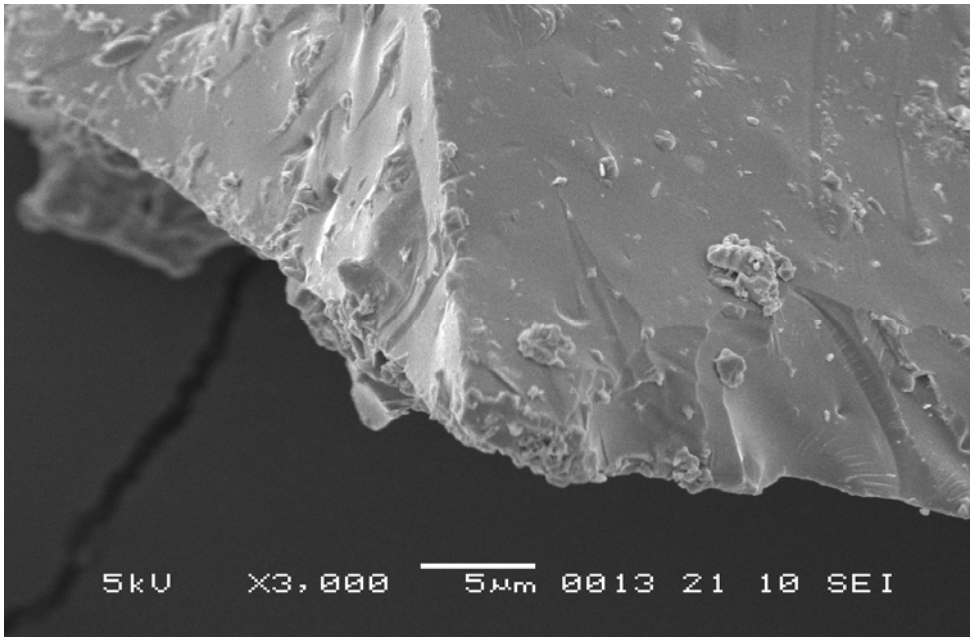


図６　ＳＥＭ図（試料番号３４　加熱温度８００℃）

４：分解生成物の TEM 観察

アスベスト（試薬）／$CaCO_3$／5%$CaCl_2$ 混合物の 700℃焼成物、および、同酢酸洗浄残滓の TEM 観察を行い、アスベスト構造物の有無について検討した。また、アスベスト／B_2O_3-K_2CO_3 系混合物の 800℃の分解とガラス化同時処理物について観察した。

試料調整法は、所定条件で分解、得た加熱物を破砕し、樹脂に封入、マメイクロトームで薄片化し

た。試料調製及び TEM 観察（10 万倍（図７，８）、160 万倍）は帝人エコ・サイエンス㈱に依託した。いずれの試料中にもアスベスト構造物は観察されなかった。
理温度の低い同時処理ガラス中にはアスベスト繊維が観察できたことから、残存すれば観察可能であることも分かった。

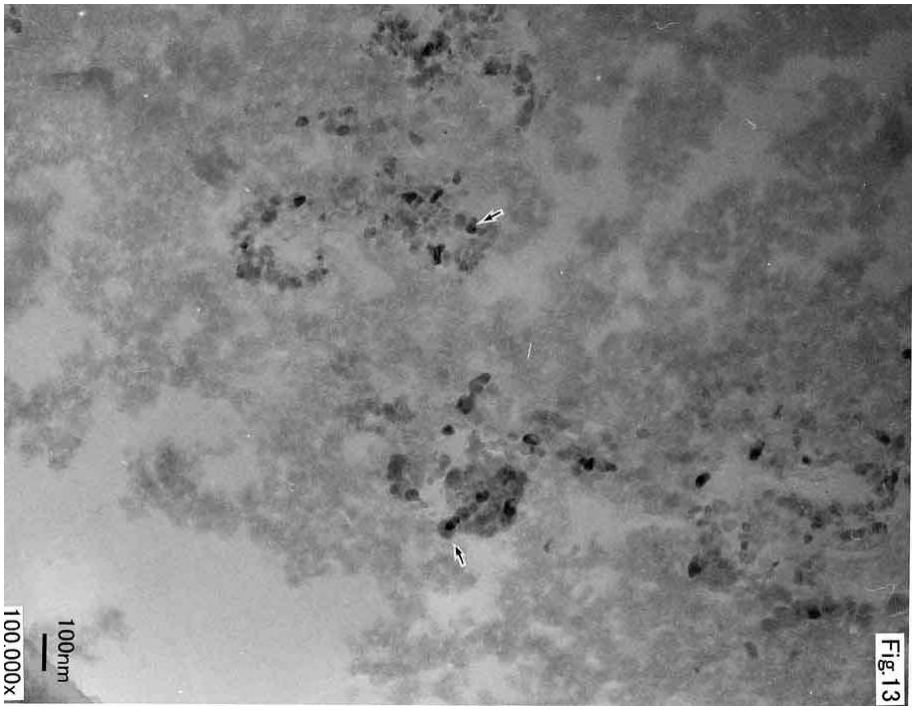


図７　アスベスト分解物の酢酸残滓の TEM 画像

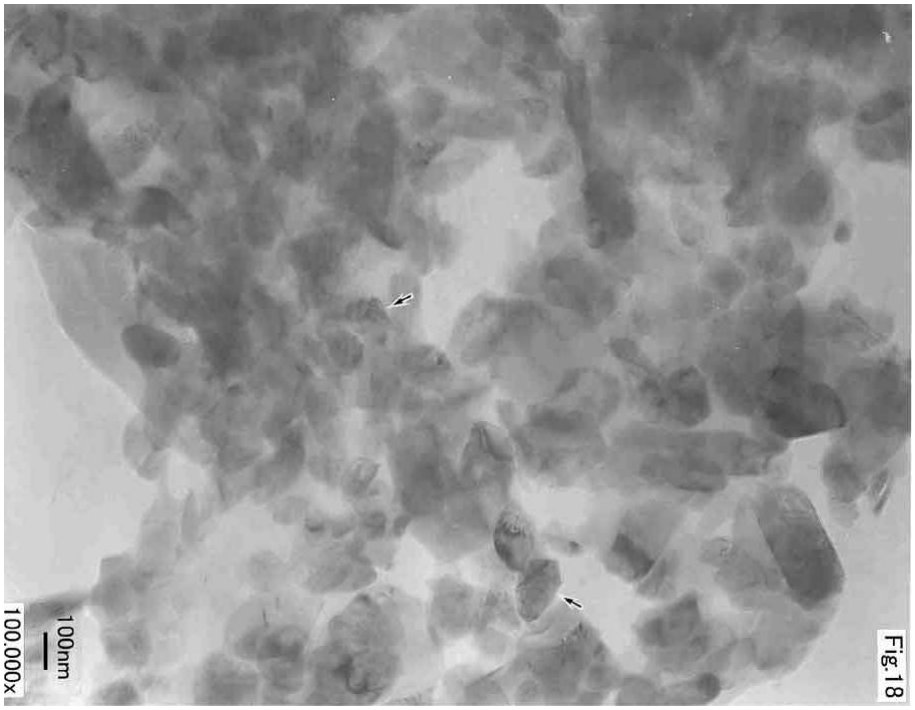


図８　アスベスト／B_2O_3-K_2CO_3 系混合物の 800℃の分解とガラス化同時処理物の TEM 画像

５：マウスを用いた急性毒性試験結果

Wistar 系ラット（オス、300〜350g）に麻酔下で各試料を 2mg/rat で気管内単回投与した。投与後 5 日目に右肺から肺胞洗浄液を採取し、左肺は 10%中性緩衝ホルマリン溶液で固定した。肺胞洗浄液からサイトスピン標本の作成を行い、炎症細胞数を観察した。肺胞洗浄液の遠心上清は生化学的炎症関連指標となる総タンパク量と LDH 活性を測定した。固定した肺組織は、副葉と左葉の中央部分から一部分を切り出し、常法に従ってパラフィン切片を作成後、Hematoxylin-Eosin（HE）染色を施して顕微鏡観察を行った。

無害化処理を施した試料の投与個体において、アスベスト投与個体（陽性対照）に観察された顕著で広範な病変を認めなかったという結果を得た。陰性対照個体の肺には組織・肺胞洗浄液ともに著変はなかった。

陽性対照であるアスベスト投与個体の肺組織において、副葉では主要気管支に炎症性の細胞成分、剥離上皮など気管内閉塞を示すとともに肉芽性気管支炎が広範に及び、肺野に結節状肉芽巣の散布として認められた。肉芽は好中球のほかに好酸球やリンパ球も伴い、黒色の物質などが沈着するマクロファージの集簇、線維芽細胞の増生も伴っていた（図９）。左葉においては、II 型肺胞上皮の活性化、肺胞内マクロファージの出現が軽度に認められた。

一方、無害化処理を施した試料の投与個体の肺組織においては、副葉の主要気管支に軽い炎症反応が認められたが、細胞内顆粒沈着は観察されなかった（図１０）。左葉においても細胞内顆粒沈着は認められず、気管支周囲にもリンパ球の活性化反応は明確ではなく、アスベストの無害化処理によって肺傷害が大きく改善された。

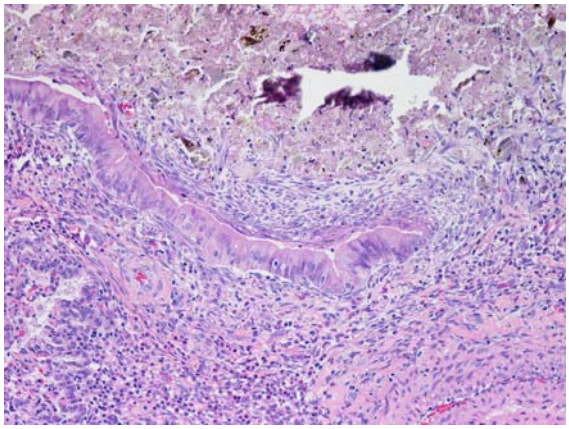


図９　アスベスト投与個体の肺の組織像

気管支上皮の不規則配列を伴う増生、反応性、肉芽気管支炎が観察された。色素沈着も認められた。

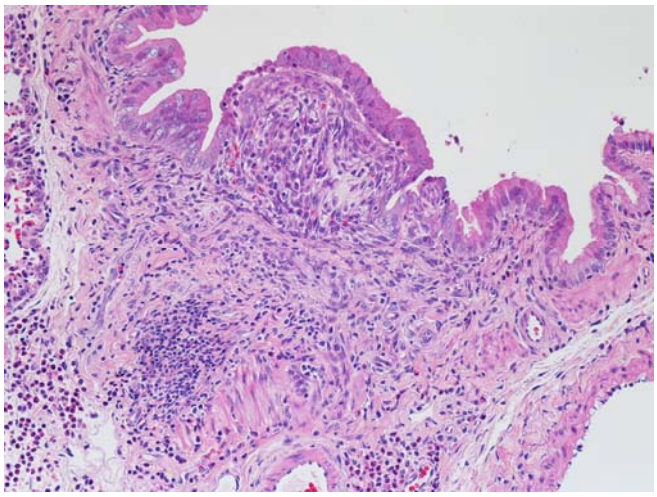


図１０　無害化処理試料投与個体の肺の組織像
気管支上皮の増生、炎症性細胞、肉芽増生のいずれの肺傷害も改善されている像が観察された。色素沈着は認められなかった。

・結論=

真空中では低融点の融解助剤が揮発し、発泡のないガラス状物は生成されなかったが、添加助剤の検討により、アスベスト含有量の多いガラス状処理物が生成された。

具体的には、クリソタイルに酸化ホウ素と炭酸カリウムを加えた試料（重量比が、アスベスト/（B_2O_3+K_2CO_3）＝１/１.５）は、均一なガラス状溶融物となった。さらに、粉末Ｘ線回折、ＳＥＭ観察でも繊維がなく、平滑なガラス面が生成されていた。また、TEM 観察でも繊維状物は検出されなかった。マウスの急性毒性実験では、アスベストとアスベスト分解物の急性毒性を比較したが、歴然とした差が見られた。

英語概要

・研究課題名＝「A detoxification study by low temperature scorification of asbestos」

・研究代表者名及び所属＝

Akira Kojima:
Department of Chemistry and Materials Science, Inssitute of Gunma National College of Technolgy
Masao Fujishige:
Department of Chemistry and Materials Science, Inssitute of Gunma National College of Technolgy

・要旨（200 語以内）＝

Low-temperature decomposition of asbestos and sprayed-on asbestos, molten decomposition were studied in the presence of $CaCO_3$-$CaCl_2$-other oxide mixtures. The evaluation of asbestos decomposition processing thing was performed by powder X-ray diffraction, scanning electron

microscope observation, transmission electron microscope observation, a toxicity test by the dosage to rats. From these evaluation results, it was thought that asbestos was almost a harmless state.

・キーワード（5 語以内）＝asbesutos, decomposition, molten decomposition, dosage to rats