

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

- ・ 研究課題名=マイクロ波を利用したアスベスト無害化に関する研究
- ・ 研究番号=K1808, K1929

・ 国庫補助金精算所要額 (円) =22,359,000

・ 研究期間 (西暦) =2006-2007

・ 代表研究者名=三木貴博 (東北大学)

・ 共同研究者名=なし

・ 研究目的=

アスベストは天然に産出する繊維状ケイ酸塩鉱物であり、その加工性の良さや耐食性、耐熱性に優れることから高度経済成長期以降、建築資材や電気製品などに多く利用されてきた。その構造は Mg イオンに配位した 6 つの酸素イオンが作る八面体の層と、Si に配位した 4 つの酸素イオンが作る 4 面体の層からなる複合層を基本構造としている。この二つの層にはサイズのな不調和があり、それを調整するために複合層は四面体側へ屈曲し、螺旋を描きチューブ状の構造となるため、極めて微細な繊維状構造を持つことになる。だが、アスベストはその微細な繊維状構造により肺がんや悪性中皮腫を引き起こす人体に極めて有害な物質であり、現在行われている処分方法が保管や埋め立てであることから、将来のアスベスト飛散の危険性を払拭できない。アスベストは 2004 年より一部を除いて原則的に使用禁止となっているが、現在までの日本での累積使用量が 1000 万トンを超えと言われており、高度経済成長期に建築資材としてアスベストを利用しているビルの解体が今後始まることから、アスベスト含有廃棄物が今後大量に発生することが予想される。このような大量のアスベスト含有廃棄物を全て埋め立て処理することは安全性や処分場の問題などがあるため、アスベストを無害化した後、処分することが求められる。

現在考えられている処分方法としてアスベストを高温にて熔融させる方法、炭酸ナトリウムなどを添加し低融点物質を形成する方法、酸処理、機械的粉碎などがある。だが、いずれの方法でも処理の過程でのアスベスト飛散の危険性や、大規模な装置が必要なことからくるコスト面での問題が存在する。

本研究ではアスベストを安全に無害化することを第一とし、マイクロ波を利用した無害化方法の研究を行う。アスベスト無害化処理法に必要な要件としては、確実に無害化処理できること、処理によって新たな廃棄物を生み出さないこと、処理施設やエネルギー

一消費が少ないことが挙げられる。マイクロ波によるアスベストの無害化方法は、マイクロ波が電磁波であり、マイクロ波に対して敏感な物質のみが発熱するという特性から、アスベストを発熱体と共に密閉容器中に隔離し、マイクロ波を照射することにより安全に処理を行うことができる。このとき加熱が内部の発熱体から行われるため、電気炉による加熱と比較して伝熱による時間やエネルギー消費が抑えられる。また、酸処理などのように処理後に廃液などを生み出すことは無い。設備としてのマイクロ波加熱炉も、一般家庭に電子レンジが広く普及していることから考えられるように、他の高温用の設備と比較して設備費用を抑えることができる。

マイクロ波を透過する密閉容器中へアスベストと共にこれらを封じ込め、マイクロ波加熱溶解処理を行うことにより、従来の高温溶解処理や酸処理と比較して、作業工程中や作業後の廃棄物によるアスベスト暴露の危険性を低減し、エネルギーや処理装置のコストを下げる可以考虑とされる。本研究の目的は、マイクロ波を使用したアスベスト処理を行うのに適した、マイクロ波加熱特性に優れた物質の検討と、アスベスト処理への適用、すなわちアスベスト無害化方法の開発である。

・研究方法=

本研究では、アスベスト無害化を行うために、アスベストに各種物質を添加し、電気炉を用いて加熱した試料を作製し、これを走査型電子顕微鏡 (SEM) によりアスベストの繊維構造の有無の確認を行った。また、導入したマイクロ波加熱炉を用いて、対象試料の加熱挙動の測定を行った。

1) 電気抵抗炉を用いたアスベスト無害化試験

試料加熱には市販の電気炉 (丸祥電気製 高性能小型電気炉 SMP100-17L) を使用し、大気雰囲気下で実験を行った。炉内温度の測定には B 型熱電対を使用した。

市販の天然アスベスト (関東化学) を使用し、各種試薬と共に混合した。用いたアスベストの質量はおよそ 0.3g であり、アスベストと各種試薬の質量比は 1:9 とした。混合した試料を蓋付アルミナ坩堝 (SSA-H、ニッカト一製、外形: 42mm、内径 33mm) へ封入し、電気炉にて大気雰囲気下、800°C で加熱し、保持時間は 60 分とした。このときに使用した試薬とその混合比を Table 1 に示す。作製した試料を樹脂包埋し、精密カッターで切断し、耐水研磨紙により樹脂表面を平滑にした後、試料の形状を SEM により観察した。

2) マイクロ波加熱試験

マイクロ波発熱特性の無い試料を融剤とした場合、マイクロ波加熱処理を行うためにはマイクロ波加熱源を別に添加する必要がある、廃棄物量の増大を招くことになる。アスベストの処理量の増大と廃棄物の削減ためには、融剤として機能し、マイクロ波を吸収して自身がマイクロ波加熱源となる物質の検討を行う必要がある。

物質のマイクロ波発熱特性に関する研究として森田ら (ISIJ Int., 41(2001), 716) によ

り 10-15g の模擬製鋼スラグがマイクロ波の照射を行うことで、出力 1.6kW にて 1,600°C まで加熱されることを報告している。製鋼スラグはガラスと同様にケイ酸塩を主要な構造としており、アスベストと共に十分高温まで加熱することで、製鋼スラグが融剤として機能し、アスベストの溶融処理ができると考えられる。また、森田らは模擬製鋼スラグのマイクロ波発熱特性がスラグ中の Fe^{2+} 含有量に影響を受けることと、製鋼スラグ中に存在すると考えられる CWF (CaFe_3O_5) が発熱に寄与していることを報告している。

製鋼スラグを利用したアスベストの無害化には高温が必要であるが、実操業製鋼スラグは T.Fe が普通 10% 程度でしかなく、マイクロ波発熱特性が低いと考えられる。従って、アスベスト処理に必要な高温熱源とするには、試薬などの添加による製鋼スラグの発熱特性の改善を行う必要があり、その方法の検討を行うために製鋼スラグの発熱特性や Fe^{2+} を含んだスラグ構成鉱物相の発熱特性の測定を行った。

スラグ構成鉱物相による発熱特性の変化を測定するため、Fig.1 に示す CaO-FeO-SiO_2 系状態図上において、冷却後のスラグ構成鉱物相が明確に異なり、融点が 1673K、塩基度 % CaO/SiO_2 が 2、4、6 となる三組成について模擬製鋼スラグの作製を行った。また、製鋼スラグ中に存在すると考えられるスラグ構成鉱物相の作製を行い、マイクロ波加熱特性の測定を行った。この際、模擬製鋼スラグ中の T.Fe が 40 ~ 45% と、実操業製鋼スラグの場合と比較して大きなものとなっている。これは、試料融解に鉄坩堝を使用しているため、1723K 程度までしか加熱が行えず、 CaO-FeO-SiO_2 系状態図上で FeO の割合が多い低融点組成で試料作製を行ったためである。この実験において、実操業製鋼スラグそのものとの比較は行えないが、スラグ構成鉱物相による影響を観察することは十分行えると考えられる。

試料の作製には実験室で作製したライム CaO とウスタイト Fe_2O_3 と市販のヘマタイト (Fe_2O_3 、>99.0%、関東化学製)、シリカ (SiO_2 、>99.9%、関東化学製) を使用し、スラグ構成鉱物相は Table 2、模擬製鋼スラグは Table 3 のように試薬の混合を行った。スラグ構成鉱物相として考えられる、ウスタイトとマグネタイトは研究室で作製したものと、市販のものをそれぞれ使用した。また、模擬製鋼スラグの CaO-FeO-SiO_2 系状態図上の組成は Fig. 1 中の赤印のものである。試料作製のために使用したライムは試薬の炭酸カルシウム (CaCO_3 、>99.5%、関東化学製) を白金坩堝に装入し、大気雰囲気下、1473K にて 4 時間加熱分解を行い作製した。ウスタイトは、試薬特級のヘマタイト (Fe_2O_3 、>99.0%、関東化学製) と電解鉄粉 (Fe 、>98.0%、関東化学製) をモル比 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}=1$ の割合で混合し、それを鉄坩堝 (軟鋼、内径 20mm、外径 24mm、高さ 75mm) へ装入し、Ar 雰囲気下、1473K にて 6h 加熱後、He 急冷した後粉碎し、磁選処理をして金属 Fe を除いたものを用いた。

混合した試料を圧粉成型し、焼結用加熱炉にて加熱を行った。この時、模擬製鋼スラグは鉄坩堝を使用し、Ar 雰囲気下で 3h、1723K で試料を融解し、He 急冷後粉碎した。スラグ構成鉱物相は MgO 坩堝を使用し、Ar 雰囲気下で 12h、1273K で焼結し、He 急冷

後粉碎した。それぞれの試料について XRD で相解析を行った後、実験に使用した。

・結果と考察=

1) アスベスト無害化試験

Table 1 の試料 No.1 から No.3 に関しては、肉眼においてアスベストの非繊維化を確認することができなかった。塩化物、フッ化物をアスベストに添加し、電気炉を用いて加熱した試料を SEM により観察したものが Fig. 2 である。観察した試料は Table 1 の No.4 から No. 8 である。小島ら（資源環境対策, 41(2005), 78）の研究により、アスベストの低温での無害化に酸化カルシウムやフッ化カルシウムが有効であることが知られている。本実験においても塩化物、フッ化物を使用し、平衡状態図を参考にして融点が低くなる組成となるよう試薬を混合し、アスベストと共に加熱を行った。この結果フッ化物を使用した場合においてアスベストの非繊維化を確認することができた。しかし、アスベストを完全に溶融するまでには至っていない。

ケイ酸塩鉱物であるアスベストは炭酸ナトリウムや酸化カルシウムなどのガラス原料と共に加熱することにより低温で溶解することができ、廃棄物とする場合もフッ化物と比較して安定な状態である。ガラス原料としては他にホウ酸が存在し、これらの試薬を使用し、状態図から低融点となる組成に試薬を混合し加熱を行った。SEM による観察結果は Fig. 3 に示す No.11 から No.15 である。SEM による観察結果より、どの組成においてもアスベストの非繊維化が行われていることが確認できた。この結果よりアスベストのガラス化をすることにより非繊維化できることが確認できた。試薬として水ガラスを使った No.10 の試料の場合、試薬中に大量の水分を含むため加熱を行う過程で水分の蒸発により試料が吹き零れた。マイクロ波による加熱を行う場合には水分がマイクロ波により加熱されやすいため、密閉容器中では容器の破損が起きる危険性がある。

2) マイクロ波加熱予備試験

研究室で作製した塩基度 2、4、6 の模擬製鋼スラグのマイクロ波発熱挙動を Fig. 4 示す。マイクロ波発熱挙動の測定により、塩基度 4 の模擬製鋼スラグのマイクロ波発熱特性が、他の塩基度の模擬製鋼スラグに対して顕著に良いということがわかった。このように塩基度の違いにより明確に発熱特性が異なるのは、スラグ構成鉱物相の違いによるものと考えられる。

塩基度 2 と 6 の模擬製鋼スラグの場合、XRD 解析結果から、製鋼スラグ中の発熱要因と考えられる CWF ($\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$) などの Fe^{2+} 含有鉱物相がスラグ作製時に生成されなかったことが確認された。高塩基性スラグは、溶融した鉄と平衡している場合、塩基度の増加と共にスラグ中の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比が大きくなることが一般的に知られている。このため、塩基度 2 と 6 の発熱特性を比較すると、塩基度 6 の模擬製鋼スラグがより Fe^{3+} の比率が高くなる条件であるため、試料作製時のウスタイトの比率がほぼ同じであるにも関わらず、塩基度 6 の発熱特性が悪いものとなった。塩基度 4 の模擬製鋼スラグ

の場合は、塩基度 2 の場合よりも Fe^{3+} の比率が高くなる条件であるが、試料作製時のウスタイトの比率が多いこと、XRD 解析結果より発熱特性を持つ C_4WF_4 などの確認されたことから、塩基度 2 の模擬製鋼スラグの場合と比較して顕著な発熱を示したものと考えられる。

製鋼スラグ中に存在すると考えられる、 Fe^{2+} 含有鉱物相のマイクロ波発熱挙動を Fig. 5 に示す。マイクロ波加熱後の XRD 解析結果より、試料の酸化により新たな Fe^{3+} を含有した鉱物相の生成が確認できた。ウスタイトとマグネタイトの場合は、XRD 解析結果より酸化の進行によりヘマタイトとマグネタイトが確認された。CWF と CW_3F の場合では、CF、 C_4WF_4 、 C_4F_7 の存在が確認できる。 CW_3F については Fe_2O_3 が確認できるが、熱分解により生じたものと推察される。XRD 解析結果により確認されたマイクロ波照射試料の酸化の進行から、Fig. 5 に示したマイクロ波発熱挙動の実験後期の部分において、その発熱特性が悪化していったものと考えられる。

試料は鉱物相毎に異なる昇温速度で発熱し、それぞれの発熱ピークを迎えた後に急激に試料温度が低下している。マイクロ波加熱終了後、 C_4WF_4 ($4\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、C : CaO、W : FeO、F : Fe_2O_3) 以外の鉱物相は、粉末の状態から融解し凝集していた。観察後の試料が融解しているにも関わらず、発熱ピーク温度は CW_3F を除きそれぞれの鉱物相の融点 (FeO : 1360°C 、 Fe_3O_4 : 1565°C 、CWF : 1182°C 、 CW_3F : 1099°C) を下回るものであるが、マイクロ波加熱の不均一性によるものと考えられる。

模擬製鋼スラグとスラグ構成鉱物相の発熱挙動の測定により、模擬製鋼スラグの発熱には Fe^{2+} を含む、FeO、 Fe_3O_4 、CWF、 CW_3F のような発熱特性の良い鉱物相の存在が必要であることが確認できた。

試料が融解した塩基度 4 の模擬製鋼スラグやスラグ構成鉱物相では、実験初期には急激な発熱により、酸化が完了する前に発熱ピークに達し、その後急激に試料温度が降下している。試料温度の低下は発熱ピークを迎えた直後に起きており、その短時間で試料中の Fe^{2+} の部分が全て酸化されることは考えにくい。実験初期の急激な発熱は、それぞれの鉱物相の発熱特性によるものであるが、試料が加熱され融解した場合、その発熱特性は融液相のものに依存する。マイクロ波の吸収は物質の構造などの固有の特徴であるため、固相から液相になることで発熱挙動に変化が起きたと考えられる。

以上の実験結果、考察により、製鋼スラグ、スラグ構成鉱物相の発熱特性として、初期の固体状態では Fe^{2+} の含有量と鉱物相の構造などの固有の特性が影響し、熔融時には液相固有の特性が、凝固後には試料の酸化と冷却により生成された複雑な鉱物相の特性に発熱挙動が影響されるという知見を得た。このため、実操業製鋼スラグのマイクロ波加熱特性の向上を行うためには、初期の鉱物相において優れた発熱特性を持ち、融液相や、融液相が凝固した後も良好な発熱特性を持つ酸化物相が生成されるような物質を添加する必要がある。

・結論=マイクロ波を利用したアスベストの無害化を行う上で必要な基礎的な実験条件の決定をすることができた。製鋼スラグ中の鉱物相はそれぞれマイクロ波発熱特性が異なり、その発熱特性は鉱物相中の Fe^{2+} 含有量や構造、相の状態に依存する。良好な発熱特性を示すものとして、 FeO 、 Fe_3O_4 、CWF、 CW_3F がある。

英語概要

- ・研究課題名 = 「Detoxification of asbestos by microwave utilization」
- ・研究代表者名及び所属 = Takahiro MIKI (Tohoku University)
- ・要旨 (200 語以内) = Asbestos is a toxic material due to its shape and aspect ratio. In the present work, the objective is to detoxify asbestos by destroying the fiber shape of asbestos by chemical reaction with no risk of asbestos aspiration. To achieve such isolated condition, utilization of microwave is considered to be effective method. Detoxification of asbestos was carried out by mixing chemical reagents with asbestos and heating in electric furnace at 800 degrees Celsius. From the observation using SEM (scanning electron microscope), fluorides and chlorides were found to destroy the fabric construction of asbestos. Also, borate was found to form low melting point liquid with asbestos and can detoxify it. The microwave heating of simulated steelmaking slag and mineral phases in steelmaking slag was conducted. Microwave heating behavior of steelmaking slag depends on mineral phases in slag. FeO , Fe_3O_4 , CWF, CW_3F phases show good heating character.
- ・キーワード (5 語以内) = asbestos, microwave, detoxification, reaction, heating

Table 1 Chemical reagents added to asbestos

	Sample composition(wt%)	SEM image
1	Na ₂ CO ₃ 100%	×
2	Soda lime 100%	×
3	Na ₂ CO ₃ 80% NaCl 20%	×
4	CaCl ₂ 90% CaF ₂ 10%	○
5	CaF ₂ 40% NaF ₂ 60%	○
6	NaCl 70% NaF ₂ 30%	○
7	NaCl 95% CaF ₂ 5%	○
8	CaF ₂ 50% CaCO ₃ 50%	○
9	Liquid grass 100%	○
10	B ₂ O ₃ 100%	○
11	B ₂ O ₃ 88.9% Na ₂ O 11.1%	○
12	B ₂ O ₃ 77.8% Na ₂ O 22.2%	○
13	B ₂ O ₃ 66.7% Na ₂ O 33.3%	○
14	B ₂ O ₃ 33.3% Na ₂ O 66.7%	○

Table 2 Sample composition of constitution in steelmaking slag (mass%)

	CaO	FeO	Fe ₂ O ₃
CWF	19.49%	24.97%	55.52%
CW ₃ F	13.00%	49.97%	37.02%
C ₄ WF ₄	23.99%	7.68%	68.32%

Table 3 Composition of simulated steelmaking slag (mass%)

	CaO	FeO	SiO ₂
Basicity2	34.66%	48.00%	17.33%
Basicity4	25.60%	68.00%	6.40%
Basicity6	42.85%	50.00%	7.14%

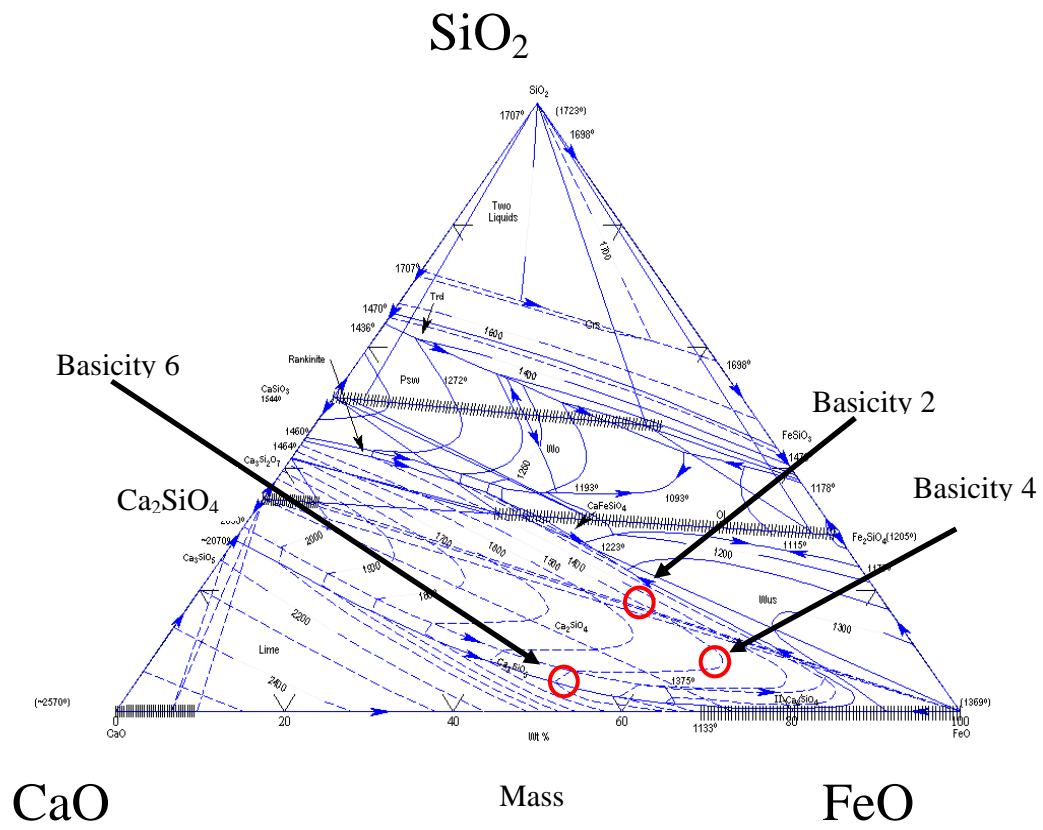
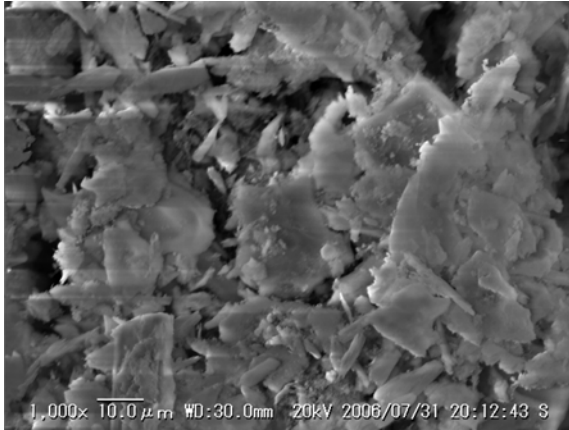
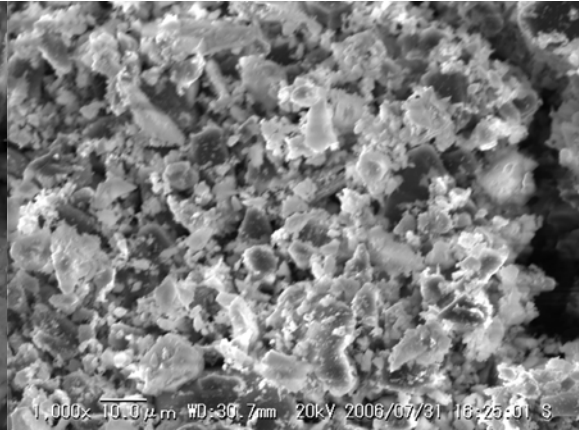


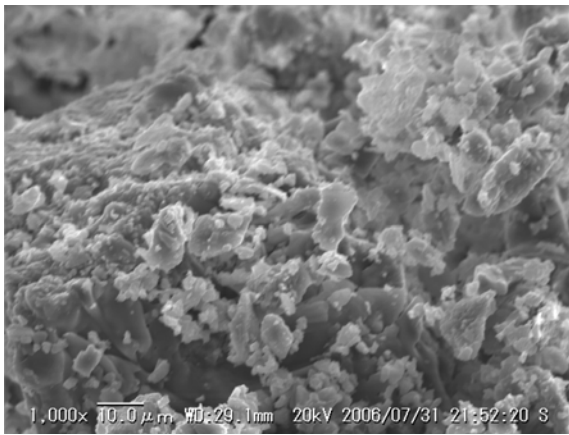
Fig.1 Phase diagram of CaO-FeO-SiO₂ system



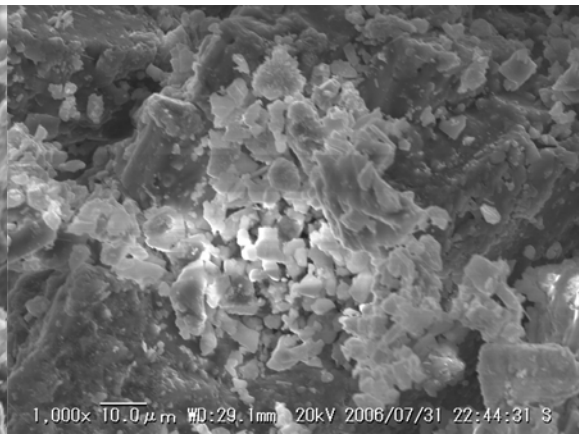
No.4 CaCl_2 90% CaF_2 10%



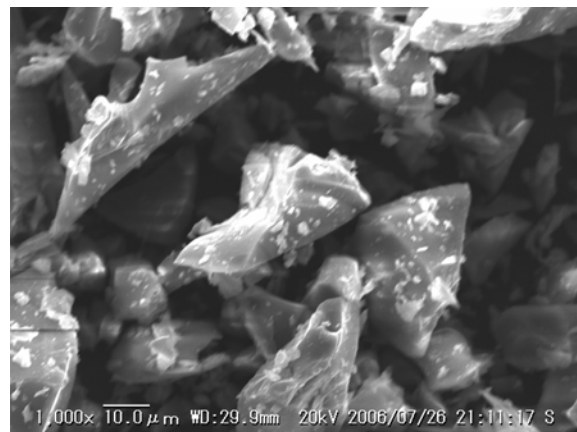
No.5 CaF_2 40% NaF_2 60%



No.6 NaCl 70% NaF_2 30%

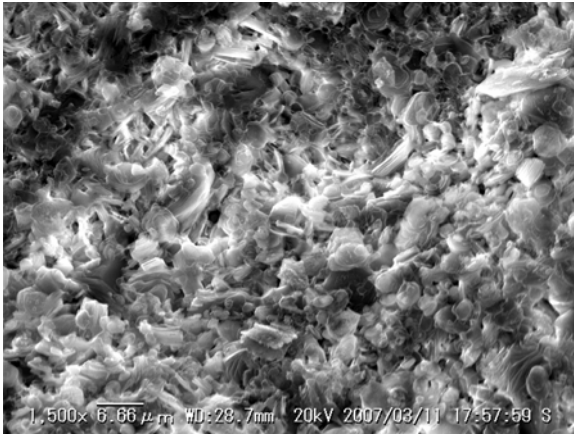


No.7 NaCl 95% CaF_2 5%

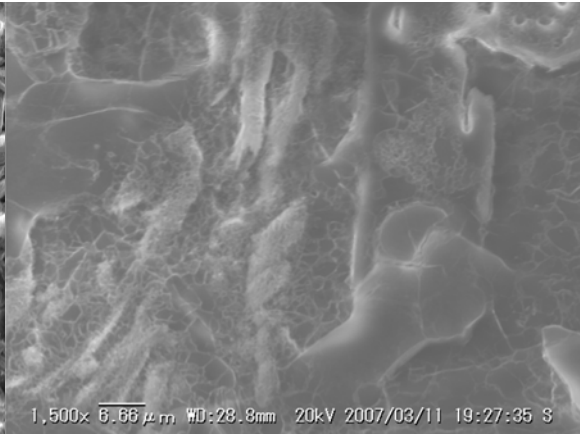


No.8 CaF_2 50% CaCO_3 50%

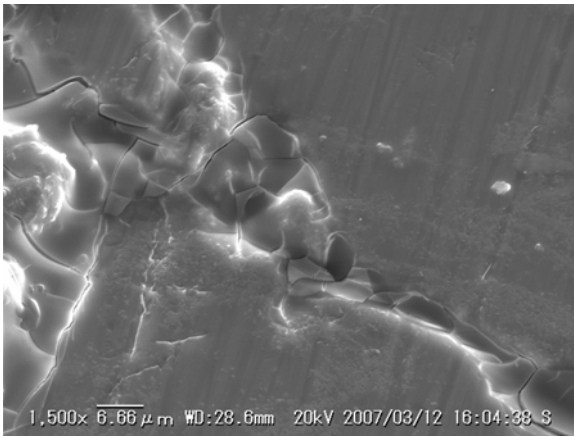
Fig. 2 SEM images of samples



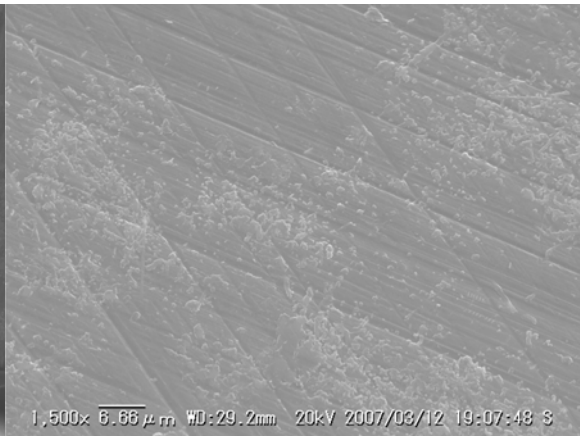
No.10 B₂O₃ 100%



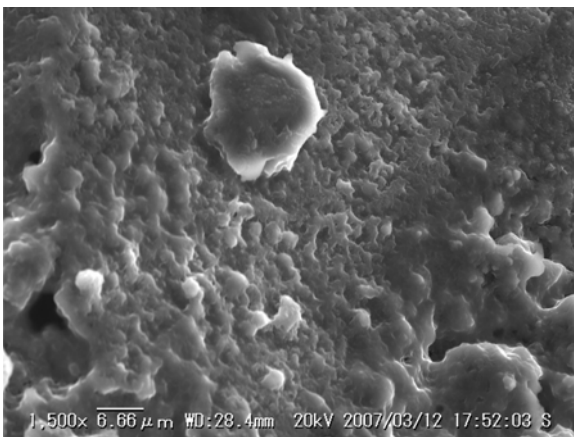
No.11 B₂O₃ 88.9% Na₂O 11.1%



No.12 B₂O₃ 77.8% Na₂O 22.2%



No.13 B₂O₃ 66.7% Na₂O 33.3%



No.14 B₂O₃ 33.3% Na₂O 66.7%

Fig. 3 SEM images of samples

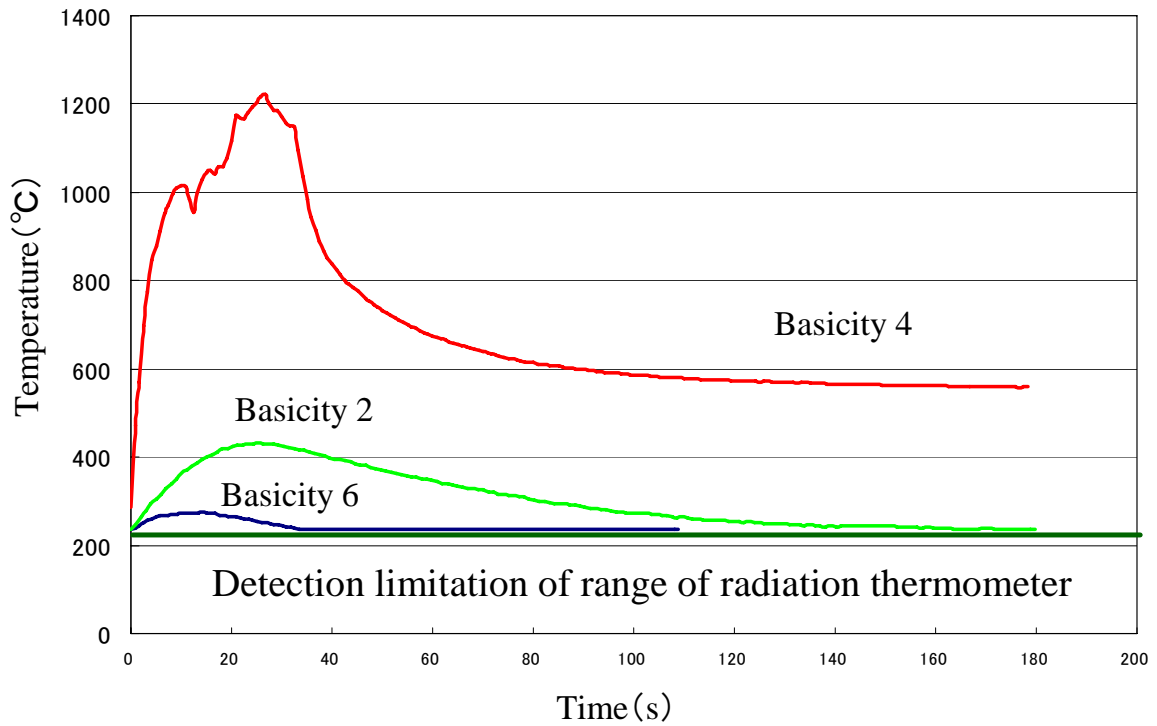


Fig. 4 Microwave heating behavior of simulated steelmaking slag

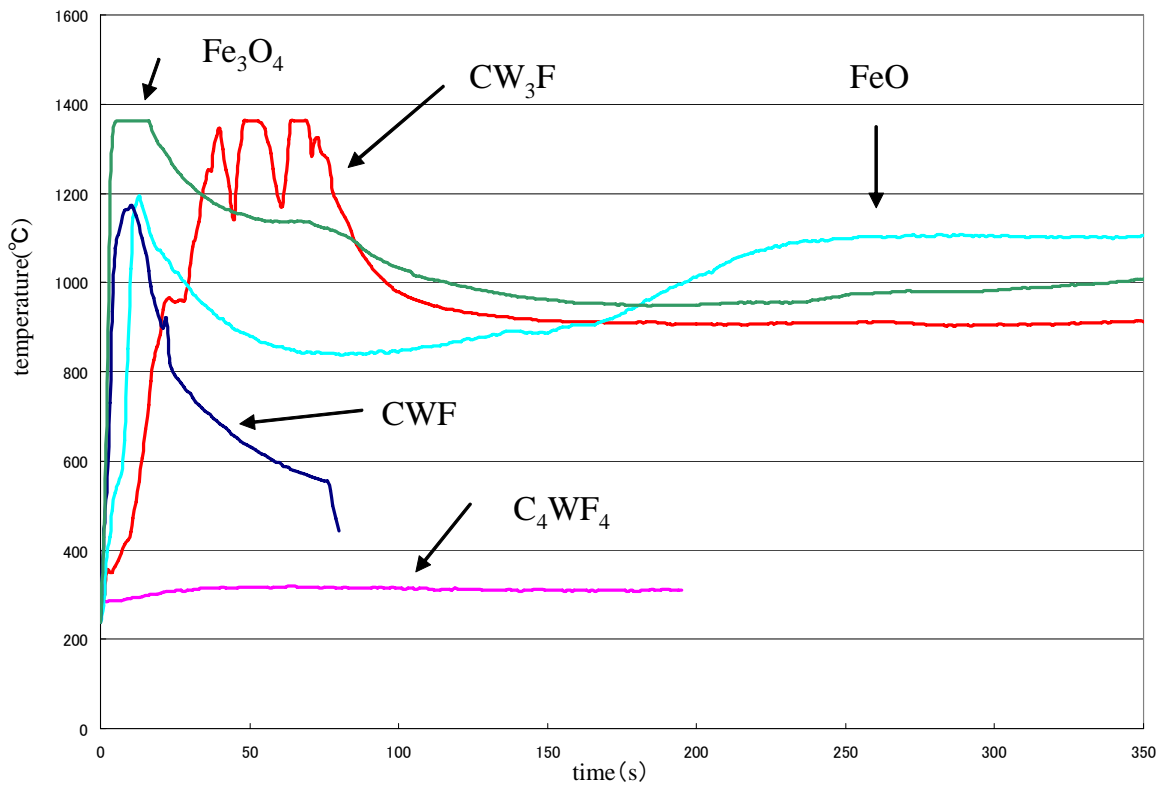


Fig. 5 Microwave heating behavior of components in simulated steelmaking slag