

吹き付けクロシドライトの無害化

橋本 忍・奥田篤史*・上林 晃・本多沢雄・淡路英夫・福田功一郎

名古屋工業大学環境材料工学科, 466-8555 名古屋市昭和区御器所町
*(株)富士清空工業所, 500-8474 岐阜市加納本町 6-18

Detoxification of Sprayed Crocidolite

Shinobu HASHIMOTO, Atsushi OKUDA,* Akira KAMBAYASHI, Sawao HONDA,
Hideo AWAJI and Koichiro FUKUDADepartment of Environmental and Materials Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466-8555
*Fuji Seiku Kogyosho Corporation Ltd., 6-18, Kanou Honmachi, Gifu-shi 500-8474

Detoxification of crocidolite particles in sprayed crocidolite was performed by a combination of heating and grinding treatment. Crocidolite crystal was detected XRD analysis in the sample heated at temperatures below 800°C for 3 h, but not after heating at 900°C for 3 h. Although crocidolite crystal remained in the sample heated at the temperatures over 500°C, the crocidolite particles could be easily ground using a mortar to smaller than several micrometers in size, which is safe for the human body (below 8 μm). However, crocidolite crystals could not be detected using phase-contrast microscope after heating at temperatures higher than 500°C for 3 h.

[Received August 7, 2006; Accepted September 21, 2006]

Key-words : Asbestos, Crocidolite, Heat treatment, Mechanical grinding, Detoxification technique, Phase-contrast microscope

1. 緒 言

胸膜中皮種や肺がんの原因とされるアスベスト(石綿)は、鉱物学的には繊維(針)状のケイ酸塩鉱物の総称であるが、実際には、蛇紋石族系の白石綿(クリソタイル: $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)と角閃石族系の青石綿(クロシドライト: $\text{Na}_2(\text{Fe}^{2+} > \text{Mg})_3(\text{Fe}^{3+})_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$)及び茶石綿(アモサイト: $(\text{Fe}^{2+} < \text{Mg})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$)の3種類が使用された。その中で1970年代のアスベスト生産の最盛期において、クリソタイルは全世界のアスベスト生産量の95%を占めていた¹⁾。クロシドライトはクリソタイルより発がん性が高いといわれ²⁾、世界的には1986年のILO(国際労働機関)のクロシドライトの使用禁止の採択のように、いち早く規制の対象となった。日本では1995年に、角閃石族系のクロシドライトとアモサイトは使用禁止となった。これよりわが国における角閃石族系アスベストの使用量及び使用箇所は、蛇紋石族系のクリソタイルのそれにくらべて非常に少ないとみてよい。

1975年に吹き付けアスベストが禁止されたが、それ以前に建てられた学校など公共施設をはじめとする建築物の天井、鉄骨の支柱や梁には、断熱、保温、吸音、耐火被覆などの目的から、クロシドライトが高濃度に吹き付けられたものがある。現在安全性の理由からこの吹き付けアスベストの調査・撤去作業が進められているほか、建築物自身が老朽化のために解体の時期にさしかかっているという問題がある。

アスベスト廃棄物の無害化には高温熔融処理法が注目されているが、クリソタイル単体の融点は1521°Cと高く³⁾、クリソタイルを含んだアスベスト廃棄物を処理するには高エネルギーが必要とされるほかに、二酸化炭素の排出やその処理施設が限定されるといった問題がある。そのため著者らは、新しい低エネルギーかつ簡便な処理技術として、クリソタイルに対する低温加熱(600°C)とそれに引き続く粉碎処理が、クリソタイルの化学的組成(結晶)の変質、すなわちノンアスベスト化と繊維(針)状形態の破壊に有効であるという報告をした⁴⁾。

本研究では、角閃石族系のクロシドライトを主成分とする吹き付けアスベストに対して、まず加熱によるクロシドライトの変質について調べた。次に、クロシドライト粒子を機械的な粉碎処理により人体に危険な繊維長さ^{5),6)}より小さくできるかについて調べた。これらの結果から、絶対量としては少ないが、クロシドライトを含むアスベスト廃棄物に対して、クリソタイルを含む廃棄物と同様に、著者らの唱える低温加熱粉碎処理技術^{4),7)}で無害化できるのかを検討した。もし無害化できれば、アスベスト廃棄物の低エネルギー無害化処理技術として統一化できる利点がある。

2. 実験方法

実際に公的施設の機械・電気室に吹き付けられていて撤去されたアスベスト廃棄物を、無害化研究用試料として入手した。義務付けられている撤去前の外部機関の偏光顕微鏡による調査で、アスベストの種類はクロシドライトと判定されたものである。その概観は、結合材として用いられている灰色のセメント粒子が観察されたが、主成分は濃青緑色を呈する繊維状粒子であった。セメントで結合している箇所は厚みが2~3 cmの塊まり状であったが、脆いので力を加えると簡単にほぐすことができた。

始めに、この試料の走査型電子顕微鏡(SEM)による微細組織観察を行った。また粉末X線回折(XRD)分析によりアスベストの種類を確認した。更にクロシドライトの検出には、JIS A 1481: 2006に基づく位相差顕微鏡を用いた分散染色法による評価を行った。その場合、試料を20 mg分取し、蒸留水20 mLに分散させ、十分かくはんを行いながら、試料が分散している液を20 μL採取した。それを清拭したスライドガラスに滴下させ、低温のホットプレート上で十分に乾燥させた。Gargille製、屈折率 $N_D^{25^\circ\text{C}} = 1.680$ 及び1.700の浸液を滴下し、清拭したカバーガラスをかけて、位相差顕微鏡による分散染色計数試料とした。位相差顕微鏡は、Nikon製、ECLIPSE80iを用いた。この浸液

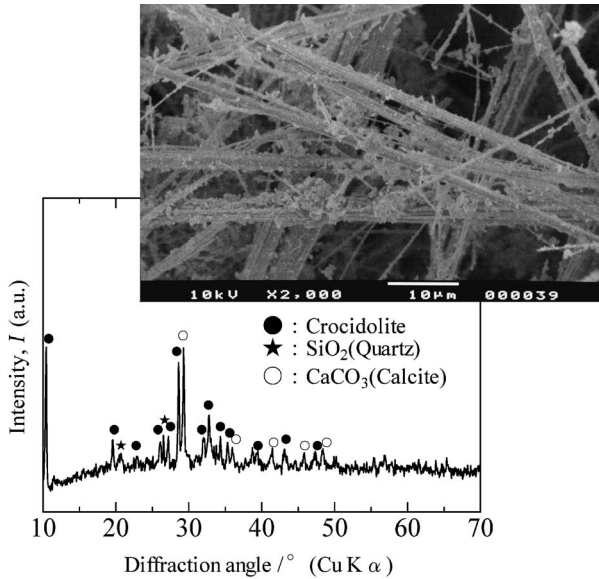


Fig. 1. SEM photograph and XRD pattern of sprayed chrocidolite.

による評価では、クロシドライト粒子は $N_D^{25^\circ\text{C}} = 1.680$ の場合には橙色に、1.700の場合には青色に呈色する。

クロシドライトの加熱による変化を調べた。吹き付けアスベスト試料を 3 g 秤量し、それをアルミナるつぼに入れて電気炉で加熱した。昇温速度は $600^\circ\text{C}/\text{h}$ とし、 500°C から 1200°C の各温度で 3 h 保持後、炉の電源を切って自然冷却させた。引き続き加熱した試料を乳鉢で粉砕した。その条件はクリソタイトの実験の場合とほぼ同じで^{4),7)}、加熱試料約 0.2 g を直径 8 cm の窒化ケイ素製乳鉢に入れ、乳鉢と乳棒の接点に常時 1~2 Kg の荷重を印加しながら毎秒 1~2 回の回転速度で粉砕した。粉砕試料の成分の同定を粉末 XRD 分析によって行った。加熱試料の場合も同様に、JIS 法による位相差顕微鏡での分析評価を行った。

最後に、加熱試料及び加熱後乳鉢で粉砕した試料の微細組織を SEM で観察した。この場合、比較のために未加熱処理試料も乳鉢で種々の時間粉砕し、その微細組織を観察した。

3. 結果と考察

3.1 加熱変化

1974年以前の吹き付けアスベストは、一般にアスベスト含有率は 60~70 mass% と高く、そのほかに結合材のセメントや骨材、さらには発泡剤 (Al 粉末など) などが加えられている場合がある。用いた吹き付けアスベスト試料を XRD 分析した結果と、SEM でその微細組織を観察した結果を併せて図 1 に示した。このアスベストの種類は、解体前の調査結果と同じくクロシドライトと同定された。そのほかにもセメントが中性化した場合に生成する炭酸カルシウム (カルサイト)⁸⁾ 及び骨材と思われるシリカが検出された。SEM 写真からセメント粒子もところどころに観察されたが、主にクロシドライトの繊維 (針) 状粒子であった。このクロシドライト粒子は、クリソタイトの場合のクリソタイト粒子^{4),7)} と同じように褶曲した形態のものが観察され柔軟性をもつとみられたが、多くはクリソタイト粒子と比べて直線的な形態であった。本論文では、以後一般的なアスベストであるクリソタイトと区別するために、この試料を「吹き付けクロシドライト」と表記する。

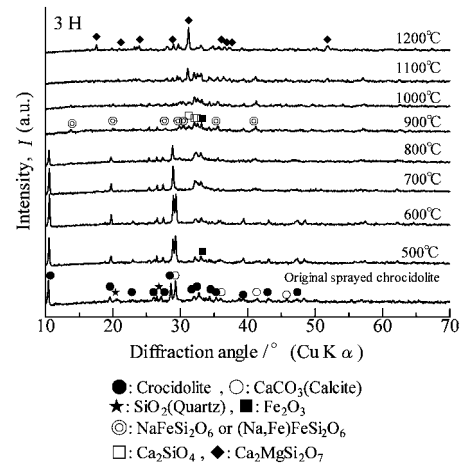


Fig. 2. XRD patterns of sprayed chrocidolite with and without heating at $500\text{--}1200^\circ\text{C}$ for 3 h.

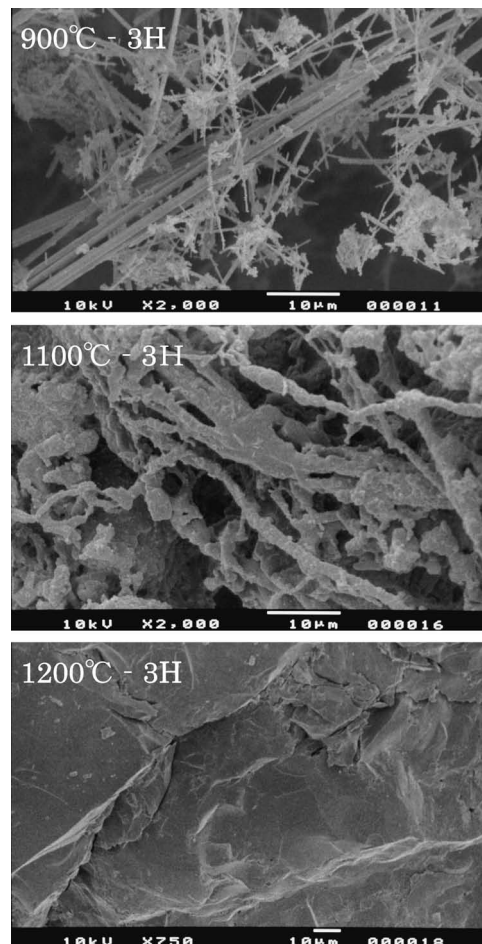


Fig. 3. SEM photographs of sprayed chrocidolite after heating at 900 , 1100 and 1200°C for 3 h.

図 2 に、吹き付けクロシドライトを 500°C から 1200°C までの各温度で 3 h 加熱した場合の、試料の結晶相の変化を示す。比較のために、未加熱の試料の XRD 分析結果も示した。また図 3 には、 900°C 、 1100°C 及び 1200°C で加熱した吹き付けクロシドライトの微細形態を SEM で観察した結果を示した。粉末

X線回折分析から、クロシドライトは800°Cまで残存し、900°Cでは消滅した。カルサイトは600°Cまでは残存したが、700°Cでは消滅した。このカルサイトは、単独では通常900~1000°Cの温度域で脱炭酸反応を起こす⁹⁾が、共存物が多いこの系では、800°Cでその共存物との間で反応が起こり、何らかの非晶質相を形成した可能性がある。それゆえ800°Cで試料中から消失したとみられる。900°Cではクロシドライトが消失した。この温度では、図3に示したように、外観上繊維状組織に変化はなかったが、新たな結晶相としてCa₂SiO₄や、クロシドライトの成分の一部とみられるNaFeSi₂O₆（又は(Na, Fe)FeSi₂O₆）の結晶相が同定された。しかし、いずれもピーク強度は小さく、結晶としては成長していないようであった。1100°Cで加熱された場合、新たにCa₂MgSi₂O₇化合物が検出された。また繊維状の粒子は褶曲し、一部は融解したとみられる繊維状粒子の結合が観察された。1200°Cで加熱された場合、試料は完全に融解し、こげ茶色を呈し、繊維状粒子は全く観察されなくなった。この1200°Cでの加熱では、主にCa₂MgSi₂O₇化合物が検出された。NaやFeの成分は融液の生成に寄与し、冷却後も主にガラス相を形成していると考えられた。加熱中もしくは冷却中に、そのガラス状融液からCa₂MgSi₂O₇結晶が析出したと考えられる。

以上の結果より、この吹き付けクロシドライトは900°Cの加熱においてクロシドライトは検出されなくなり、ノンアス化したといえる。しかしSEM観察から、繊維状粒子は1100°Cまで残ったが、1200°Cでは完全に融解して繊維状粒子は認められなくなった。

3.2 被粉碎性

クロシドライトは、同じアスベストのクリソタイルとは鉱物学的に異質なもので、へき開性を有する¹⁰⁾ので、未処理でも粉碎されやすいと考えられた。そこでまず吹き付けクロシドライトに対して、未加熱の状態での粉碎処理を試みた。図4は、未加熱吹き付けクロシドライトの、粉碎処理時間に対するSEMによる微細組織観察写真である。粉碎時間が長くなるにつれて、クロシドライトの繊維状粒子が次第に小さくなる様子が観察された。しかしながら、クリソタイルの無害化の場合⁴⁾、要した処理時間は最大でも300sであったが、クロシドライトの場合、その時間内の処理において10ミクロンを超える繊維状粒子が多く観察された。Stanton⁵⁾やPott⁶⁾らが人体に危険な繊維状粒子サイズを提唱しているが、特にStantonが身体組織に刺さりやすく、長期に滞留しやすく危険であるとした「長さ8ミクロン以上」のサイズを回避できていない。そこで次に、加熱した吹き付けクロシドライトに対する粉碎処理を行った。図5は、500°C及び1000°Cで加熱した吹き付けクロシドライトを300s粉碎した場合の、SEMによる微細組織観察結果である。加熱した吹き付けクロシドライトの粒子においては、いずれも2~3ミクロン以下に粉碎されており、このサイズでは人体組織に刺さりにくく、安全である可能性が高いとみられた。数値的なデータでは示されないが、より高温で加熱処理された試料ほど、粉碎されやすいようであった。

クロシドライトの場合、加熱処理による被粉碎性の向上は、クリソタイルの場合のように、脱水反応に伴う組織の脆弱化ではないとみられる。500°Cで加熱した吹き付けクロシドライトはこげ茶色に、更に高温では赤茶色に変色した。図2のXRD分析から、500°C以上で加熱した試料から酸化鉄がわずかに検出された。吹き付けクロシドライトを500°C以上で加熱した場合、クロシドライト粒子の表面で、クロシドライトに含まれるFe成分が酸化して酸化鉄の反応層を形成した、あるいは共存

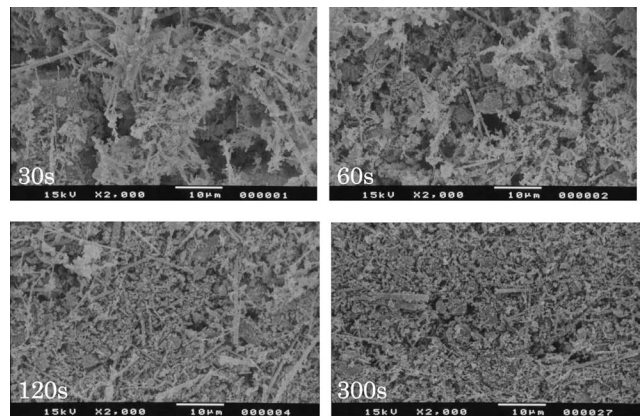


Fig. 4. SEM photographs of sprayed chrocidolite after grinding for various periods in a mortar.

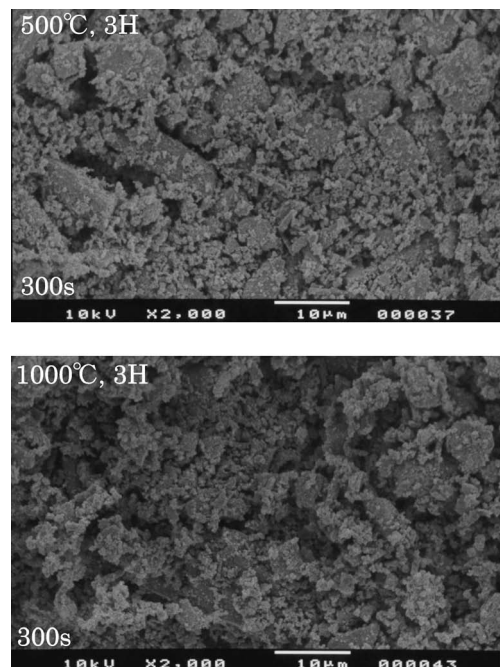


Fig. 5. SEM photographs of sprayed chrocidolite after heating (500 and 1000°C for 3 h) and grinding in a mortar (300s).

物との間でごく表面に何らかの反応物を形成した可能性があり、それによりクロシドライトの脆弱性がより高まったものと考えられた。

以上の結果より、吹き付けクロシドライトの場合、500°C以上に加熱された場合、粉碎性が良くなり容易に2~3ミクロンにまで粉碎できた。しかしこの場合、クロシドライトの結晶相は残存しており、無害化は完全ではない。クリソタイルの場合には、先の報告⁴⁾により600°C以上の加熱処理で被粉碎性が良くなった。クリソタイルは脱水により非晶質化して被粉碎性が良くなるが、クロシドライトの場合、900°Cもしくはそれ以上の温度で加熱しなければクロシドライトの結晶相は消滅しないので、これと異なるメカニズムにより粉碎性が良くなったと考えられる。クリソタイルの場合、600°C以上の加熱で粉碎性が良くなりかつ非晶質化するので完全な無害化が達成されたと考えられた。一方、クロシドライトの安全性は粉碎処理によ

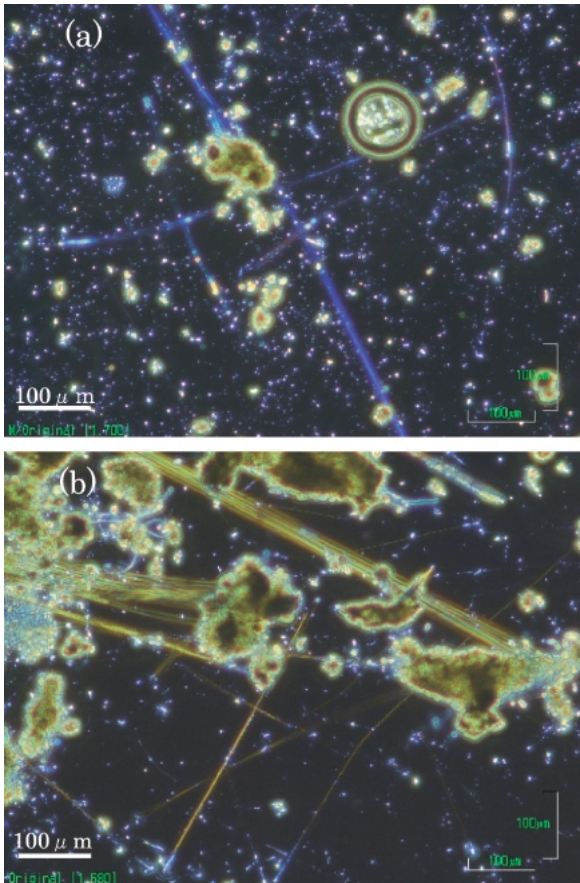


Fig. 6. Phase-contrast micrographs of sprayed crocidolite with (a) $N_D^{25^\circ\text{C}}=1.700$ (b) $N_D^{25^\circ\text{C}}=1.680$.

て高まるが、完全な無害化には粉碎処理だけでなく 900°C 以上の加熱による完全な改質、即ち結晶相を消滅させることが必要であるといえる。

3.3 位相差顕微鏡観察

クリソタイルを分析する場合、XRD分析では検出できない微量の検出に、位相差顕微鏡を用いた分散染色法が有効であることが明らかとなっている¹¹⁾。そこで、加熱処理した吹き付けクロシドライトの検出に、この位相差顕微鏡法による評価を適用することを試みた。図6は、未加熱の吹き付けクロシドライトの位相差顕微鏡観察写真である。繊維状クロシドライト粒子は $N_D^{25^\circ\text{C}}=1.700$ の場合に青色に呈色し、 1.680 の場合には橙色に呈色して、クロシドライトが問題なく検出されることが確かめられた。次に、図7に、 500°C で3h加熱した吹き付けクロシドライトの位相差顕微鏡観察の結果を示す。 $N_D^{25^\circ\text{C}}=1.680$ の場合と同様に 1.700 の場合にも繊維状粒子はすべて橙色に変化し、この分散染色結果からは、繊維状粒子はクロシドライトとは判定できなかった。本実験の加熱条件である 500°C 以上のすべての加熱温度で同様に $N_D^{25^\circ\text{C}}=1.700$ の場合に橙色に呈色し、クロシドライトは検出されない結果となった。しかしながら図2で示されたように、XRD分析から 800°C まではクロシドライトは結晶相として検出された。そこで、吹き付けクロシドライトの場合の共存物との表面反応の可能性を避けるために、(社)日本作業環境測定協会提供のクロシドライトの標準試料(JAWE311)を 500°C で3h加熱した。加熱によるこの標準試料の概観の変化は、吹き付けクロシドライトの場合と同様で、

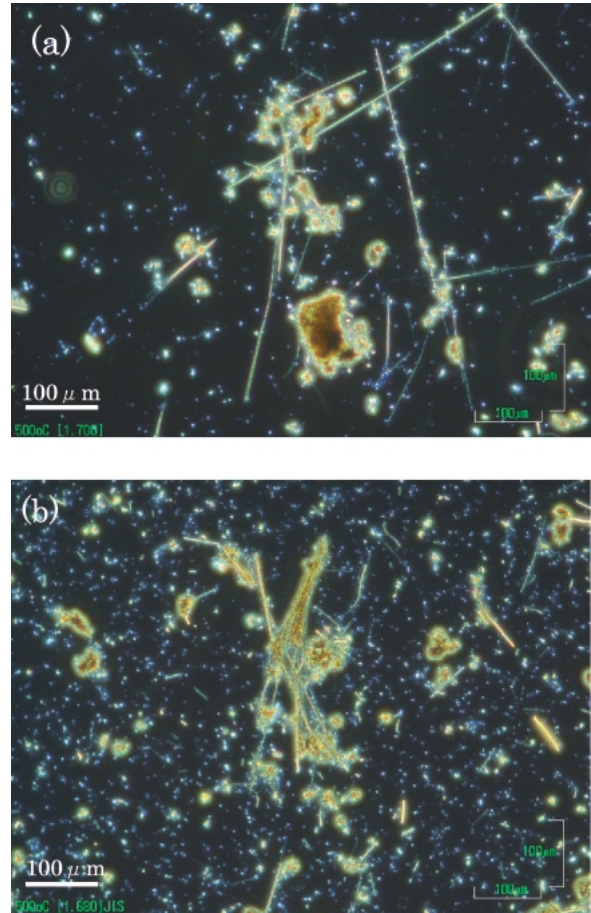


Fig. 7. Phase-contrast micrographs of sprayed crocidolite with (a) $N_D^{25^\circ\text{C}}=1.700$ (b) $N_D^{25^\circ\text{C}}=1.680$ after heating at 500°C for 3 h.

こげ茶色に変色した。その試料を位相差顕微鏡で評価を行った結果、吹き付けクロシドライトの場合と同様に $N_D^{25^\circ\text{C}}=1.700$ で繊維状粒子は橙色に呈色し、クロシドライトとは判定できなくなった。前項で加熱による脆弱性が高まった理由として、酸化によるクロシドライト粒子表面での酸化鉄の析出を挙げたが、この酸化鉄がクロシドライト粒子を被覆したことで、クロシドライト特有の $N_D^{25^\circ\text{C}}=1.700$ の浸液による分散染色(青色)を示さなくなったと考えられる。

以上の結果から、クロシドライトは、 500°C 以上の温度で加熱処理された場合、JIS規格に基づいた位相差顕微鏡により検出できなくなることが明らかとなった。

4. 総括

吹き付けクロシドライトの低温加熱処理粉碎法による無害化処理を試みた。XRD分析から、 900°C の3hの加熱においてクロシドライトは検出されなくなりノンアス化した。一方、 500°C 以上で加熱した吹き付けクロシドライトは被粉碎性が良好となり、容易に2~3ミクロンの長さの粒子に粉碎することができた。ただし、この加熱処理を受けた吹き付けクロシドライトは、JIS A 1481: 2006で定める位相差顕微鏡を用いた分散染色法では検出できなくなるので、必ずXRD分析を併用するなど注意が必要である。

References

- 1) Yokoyama, K., "Sekimen-Zeoraito no Subete," Nihon Kankyo

- Eisei Center (1987) pp. 17-19 [in Japanese].
- 2) McDonald, A. D., *IARC Sci. Publ.*, Vol. 30, pp. 673-680 (1980).
 - 3) Winson, R. W., "Asbestos," 4th ed., Ed. by Lefond, S. J., *Industrial Minerals and Rocks* (1975) pp. 384-385.
 - 4) Hashimoto, S. and Yamaguchi, A., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 113, pp. 312-316 (2005) [in Japanese].
 - 5) Stanton, M. F., Layard, M., Tegeris, A., Miller, E., May, M., Morgan, E. and Smith, A., *J. Nat. Canc. Inst.*, Vol. 67, pp. 965-975 (1981).
 - 6) Pott, F., *IARC Sci. Publ.*, Vol. 30, pp. 261-272 (1980).
 - 7) Hashimoto, S., Yamaguchi, A., Honda, S., Awaji, H. and Fukuda, K., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 113, pp. 804-807 (2005) [in Japanese].
 - 8) Arai, Y., "Semento no Zairyo Kagaku," 2nd ed., Ed. by Sakuma, Y., *Dainippon Tosho* (1991) pp. 140-148 [in Japanese].
 - 9) Gruver, R. M., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 33, pp. 96-101 (1950).
 - 10) Yokoyama, K., "Sekimen-Zeoraito no Subete," *Nihon Kankyo Eisei Center* (1987) pp. 14-16 [in Japanese].
 - 11) Hashimoto, S., Okuda, A., Kambayashi, A., Awaji, H. and Fukuda, K., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 114, pp. 716-718 (2006) [in Japanese].