

吹き付けアモサイトの無害化

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

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
*株式会社富士清空工業所, 500-8474 岐阜市加納本町 6-18

Detoxification of Sprayed Amosite

Hayami TAKEDA, Shinobu HASHIMOTO, Atsushi Okuda*, Sawao HONDA,
Hideo AWAJI and Koichiro FUKUDA

Department 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

According to XRD analysis, when sprayed amosite was heated at over 900°C for 3 h, amosite crystal was not detected in the sample. In contrast, a part of the needlelike amosite grains were not detected in the sprayed amosite using a phase-contrast microscope analysis after heating at 500°C for 3 h. Then the color of the needlelike amosite grains changed to red, because Fe₂O₃ (hematite) was precipitated at the surface of the amosite grains. The grindability of the needlelike amosite grains was improved with an increase of the heating temperature. When the sprayed amosite was heated at 1100°C for 3 h, a fine powder with under aspect ratio of 3 was obtained after grinding.
[Received May 31, 2007; Accepted July 19, 2007]

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

1. 緒言

2006年9月1日、厚生労働省が管轄する労働安全衛生法施行令の改正および関連する石綿障害予防規則の改正とその施行により、工業製品にアスベストが含まれるという規定を、それまでの「繊維強化セメント板」など特定の10品目に対して1質量%を超えて含有するものという条件から、全工業製品に対して0.1質量%を超える量が含まれる場合にまで引き下げられた。この0.1質量%という数値は、通常の科学分析手法での検出限界を現したものと受け止めることができ、「原則禁止」から実質的なアスベストの「全面禁止」の措置が打ち出された法令と捉えることができる。

それより先立って2006年の3月末に、経済産業省がJIS A 1481:2006を制定し、アスベストの含有条件について、位相差顕微鏡による分散染色法による評価で「アスペクト比(長さ/径)が3以上の繊維状粒子で、3000計数中4粒子以上アスベスト繊維粒子が含まれる場合」とした。この条件は実質的に0.1質量%をアスベストの含有規定とみることができ、したがって、現在このJIS規格による検出規定がそのままアスベストの含有評価方法として適用されている。

著者らは、主に3種類あるアスベストの一つである蛇紋石族系のクリソタイルについて、それを1000°Cで3時間加熱すると、このJIS規格に基づく位相差顕微鏡による評価では検出されなくなることを明らかにした¹⁾。一方、角閃石族系のクロシドライトは、500°Cの低温で加熱された場合、XRD分析ではクロシドライトが検出されたが、位相差顕微鏡では、クロシドライト粒子を検出できなくなることが判明した²⁾。

本研究は、クロシドライトと同じ角閃石族系に属するアモサイトについて、その加熱処理がアモサイト結晶相およびその形態に与える変化、被粉砕性に与える影響、およびアモサイト結晶の検出のための位相差顕微鏡評価に与える影響について明らかにした。現在、アスペクト比が3以上のアスベスト粒子は危

険と診断される厳しい規定が適用されているので、アモサイトの被粉砕性の評価は、このような規定を満たすことができるかどうかを判断するために行った。さらに、この被粉砕性の評価は、無害化処理後の物質の窯業原料など2次資源として活用することの指標にもなる。以上の結果から、著者らが提唱するクリソタイルを1000°C程度で加熱し粉砕することにより無害化する「低温加熱粉砕処理法」^{1)~5)}を角閃石族系のアスベストにも適用し統一した「アスベスト」の処理条件の確立を目指す。

2. 実験方法

実際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。厚生労働省の石綿則による撤去前の外部機関による調査で、アスベストの種類はアモサイト((Mg<Fe²⁺)₇Si₈O₂₂(OH)₂)と判定されたものである。その概観は、灰褐色繊維状粒子と結合材として用いられている灰色のセメント粒子であった。

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なった。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。さらにアモサイトの微量測定をJIS A 1481:2006に基づく位相差顕微鏡を用いる分散染色法により行った。規格で定める0.1%を超える検出をもってアスベストを含むものとした。その詳しい方法はクリソタイルの無害化実験を行った前報¹⁾を参照されたい。ただし、この浸液による評価では、アモサイト粒子は屈折率: N_D^{25°C} = 1.680の場合には桃色に、1.700の場合には青色に呈色する。

吹き付けアモサ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0.1グラム秤量し、それを白金のつぼに入れて電気炉で加熱した。昇温速度は600°C/hとし、500°Cから1400°Cの各温度で3時間保持後、炉の電源を切って自然冷却させた。加熱に伴うアモサイト結晶の変化をXRD分析により調べた。引き続き加熱した吹き付けアモサイトを乳鉢でより丁寧に(長時間)粉砕し、その被粉砕性を詳しく調べた。その条件

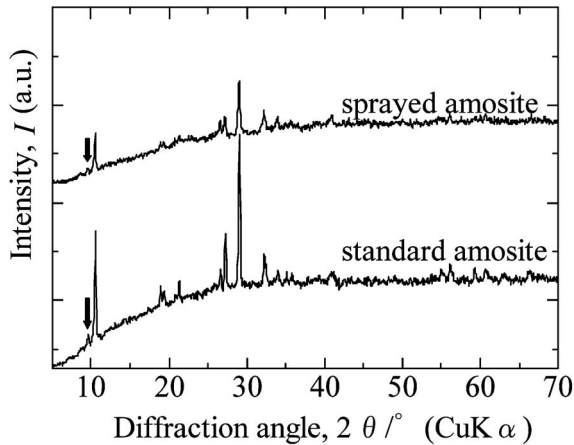


Fig. 1. XRD patterns of sprayed amosite and standard amosite (JAWE231).

はクリソタイルの実験の場合とほぼ同じで^{3),4)}, 加熱試料約0.05グラムを直径8センチの窒化珪素製乳鉢に入れ、乳鉢と乳棒の接点に常時1~2キログラムの荷重を印加しながら毎秒1~2回の回転速度で300秒間粉碎した。加熱した吹き付けアモサイト試料、およびそれを乳鉢で粉碎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の試料も乳鉢で粉碎し、その微細組織を観察した。最後に、加熱後の吹き付けアモサイト試料に対してJIS法による位相差顕微鏡での分析評価を行なった。

3. 結果と考察

3.1 加熱変化

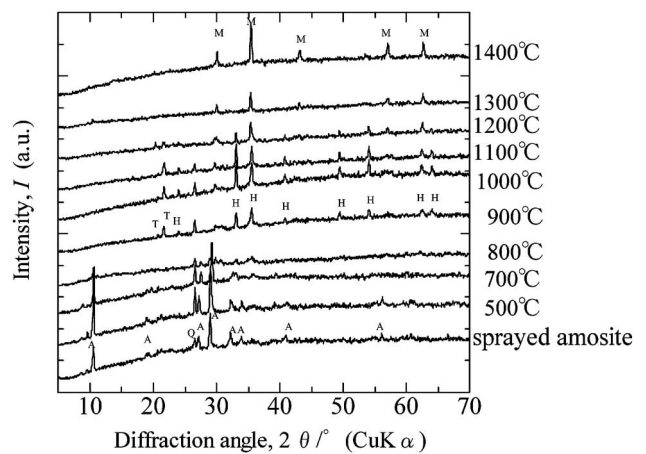
1975年に吹き付けアスベストの原則禁止が打ち出される前は、一般に吹き付けアスベスト中のアスベスト含有率は60~70質量%と高く、その他に結合材のセメントや骨材、さらには発泡剤 (Al粉末など) などが加えられていた。用いた吹き付けアスベスト試料をXRD分析した結果を図1に示した。今日まで信頼性が高いアモサイトのXRD回折図形が公表されていないので、(社)日本作業環境測定協会が提供しているアモサイト標準試料 (JAWE231) のXRD分析結果も同時に示した。アモサイトとクロシドライトのX線回折パターンは非常に似ているが、アモサイトの場合、図1中に矢印で示した $2\theta=9.6^\circ$ 付近の回折線をもって特定できる。この吹き付けアスベスト試料のX線回折パターンは標準試料とよく一致し、アモサイトと同定された。

図2にSEMによるこの吹き付けアモサイトの微細組織観察結果を示した。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、主にアモサイトの繊維状粒子であった。このアモサイト粒子は、クリソタイル粒子^{3),4)}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、多くはクリソタイル粒子と比べて直線的な形態であった。この形態は同じ角閃石族系のクロシドライトと類似していた²⁾。ただし、この吹き付けアモサイトの繊維径にはばらつきがみられ、太いものでは10ミクロンに達するものもみられたが、多くの繊維粒子の径はサブミクロンから数ミクロンであった。

まず始めに、吹き付けアモサイトを加熱した場合の性状の変化について調べた。図3に、吹き付けアモサイトを500°Cから1400°Cまでの各温度で3時間加熱した場合の、試料の結晶相の変化を示した。比較のために、未加熱試料のXRD分析結果も



Fig. 2. SEM photograph of sprayed amosite.



M: Magnetite (Fe_3O_4)
 H: Hematite (Fe_2O_3)
 T: Tridymite (SiO_2)
 Q: Quartz (SiO_2)
 A: Amosite

Fig. 3. XRD patterns of sprayed amosite with and without heating at 500-1400°C for 3 h.

示した。 $2\theta=26.7^\circ$ 付近のピークを除くアモサイトの回折線ピークは800°Cまでは検出され、900°Cでは消滅した。この $2\theta=26.7^\circ$ 付近のピークは骨材として加えられた SiO_2 (Quartz) とみられ、アモサイトは900°Cでは消滅したと判断された。900°Cから1200°Cで加熱処理をした試料からは、 SiO_2 (Quartz, Tridymite), Fe_2O_3 (Hematite) が同定された。1300°Cおよび1400°Cで熱処理をした試料からは、主に Fe_3O_4 (Magnetite) が同定された。概観上は、加熱により試料は赤茶色に変化し、加熱温度の上昇に伴って黒味が増す傾向がみられた。これは Fe_2O_3 や Fe_3O_4 の酸化鉄系の析出による呈色とみられた。さらに1300°Cまでの加熱では繊維状組織が肉眼で確認できたが、1400°Cで加熱された場合、試料は熔融したとみられ、繊維状粒子は肉眼では全く観察されなくなった。

図4には、900°C、1100°C、1300°Cおよび1400°Cで加熱した吹き付けアモサイトの微細形態を、SEMで観察した結果を示した。900°Cで熱処理をした試料では、一部は融解したとみられる繊維状粒子の癒着が観察された。1100°Cで加熱された試料で

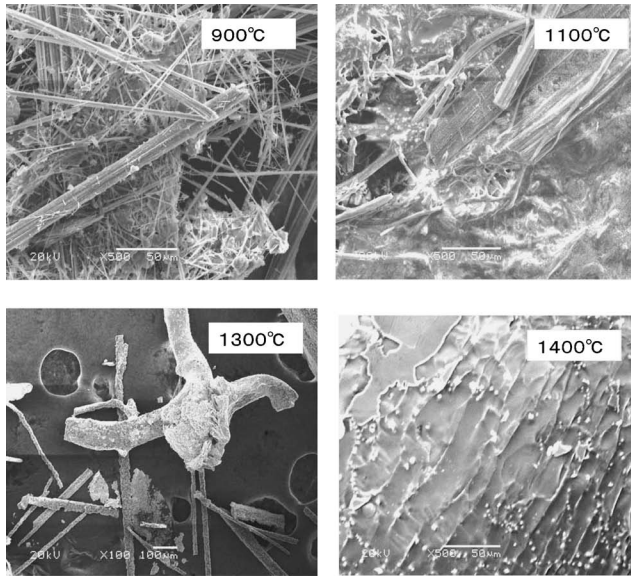


Fig. 4. SEM photographs of sprayed amosite after heating at 900, 1100, 1300 and 1400°C for 3 h.

は加熱中熔融状態にある粒子が大半とみられた。1300°Cの加熱では、粒子の細いものはすべて熔融し繊維径の大きい粒子のみが残留した。1400°Cで加熱された場合、完全に熔融し繊維状粒子は全く観察されなくなった。アモサイトの融点は1399°C⁶⁾であるが、セメント成分粒子が共存するため、部分的に融点が低下したと考えられる。吹き付けクロシドライトの場合は1200°Cの温度で完全に熔融した²⁾のに対し、吹き付けアモサイトの完全な融解に要した温度は1400°Cであり、比較すると200°C高かった。角閃石族系のアスベスト単相の融点を比較した場合、クロシドライト ($\text{Na}_2(\text{Fe}^{2+} < \text{Mg})_3(\text{Fe}^{3+})_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$)は、結晶構造中にNaを含んでおり、このアルカリの含有によりクロシドライトの融点はアモサイトに比べて下がり、1194°C⁶⁾になったとみられる。セメント成分と共存する吹き付け材料として利用された場合も、この融点の差が完全融解するのに必要とされた温度の差として現れたものと考えられた。ただし、アモサイトもクロシドライトと同様、セメント成分粒子と共存する吹き付け材料として使用された場合でも、それぞれ単相の場合の融点付近に至るまでは、部分的であるが繊維状の粒子が残留することが分った。

3.2 被粉碎性

これまで、クリソタイルおよびクロシドライトの被粉碎性の評価に要した処理時間は最大300秒^{2),3)}であったので、吹き付けアモサイトの場合も、加熱処理後に乳鉢で300秒間粉碎し、その被粉碎性について調べた。図5に、900°C、1000°C、1100°Cで熱処理後粉碎した試料の、SEMによる微細組織観察結果を示した。これらの試料は、XRD分析ではアモサイトが検出されなくなったものである。比較のために、未加熱試料を粉碎した後のSEM観察結果の写真も示した。クロシドライト同様に、アモサイトの場合も、クリソタイルと違って未加熱試料でも粉碎され粒子が小さくなったが、アスペクト比で3以下の粒子にすることはほとんど不可能とみられた。しかしながら、加熱することにより繊維状粒子の被粉碎性が向上することが確認できた。それは特に、繊維の長さ方向に対して効果がみられた。しかしながら、900°Cおよび1000°Cで加熱した試料からは、粉碎後も繊維長で10μmを超える繊維状(柱状)粒子が多く観察さ

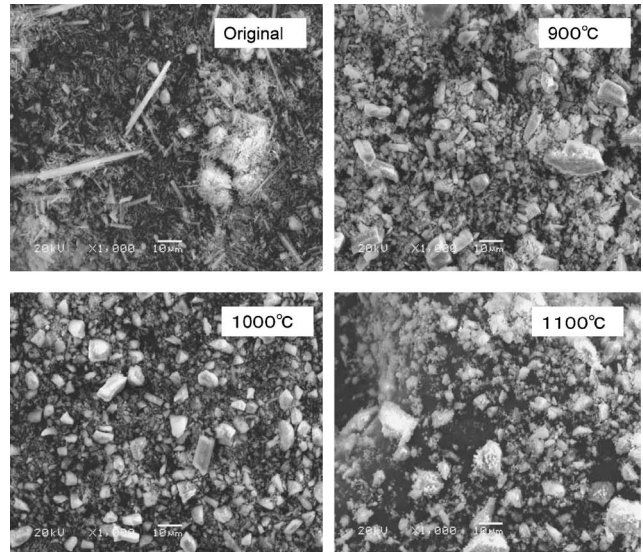


Fig. 5. SEM photographs of sprayed amosite with and without heating at 900, 1000 and 1100°C for 3 h after grinding in a mortar (300 s).

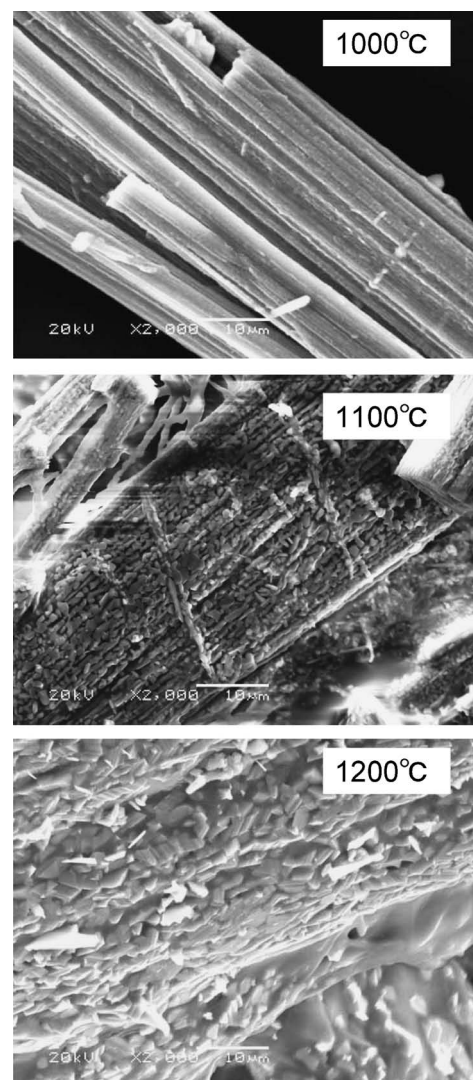


Fig. 6. SEM photographs of the surface of amosite after heating at 1000, 1100 and 1200°C for 3 h.

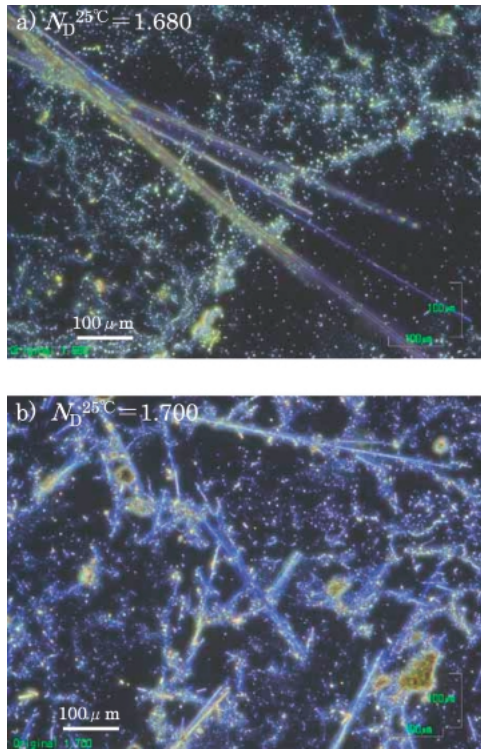


Fig. 7. Phase-contrast micrographs of sprayed amosite with (a) $N_D^{25^\circ\text{C}} = 1.680$, (b) $N_D^{25^\circ\text{C}} = 1.700$.

れた。そして、アスペクト比においては3を超える粒子も観察されたが、その被粉碎性は向上しており、粉碎時間のさらなる延長によりアスペクト比を3より小さくすることは可能とみられた。1100°Cで熱処理をした試料においては繊維状（柱状）粒子が観察されず、アスペクト比で3未満にまで粉碎されているとみられた。この粒子は形状から JIS 規格上無害化されたといえる。図6に、1000~1200°Cで加熱した試料の、繊維状粒子表面をSEM観察した結果を示した。繊維状粒子の破壊が容易になった1100°Cで熱処理した試料では、表面に新たに析出したとみられる微細な結晶が観察され、1200°Cではその結晶が成長していた。図3より、熱処理温度が上昇するにつれて主結晶が Fe_2O_3 から Fe_3O_4 に変化していくことが分かる。このことより、図6にみられる熱処理温度の上昇とともに繊維状粒子表面で観察された結晶は、 Fe_3O_4 と考えられた。この Fe_3O_4 結晶の析出およびその成長により繊維状粒子結晶は機械的に脆くなるとみられ、繊維状粒子はより微細な粒子にまで粉碎されたと考えられた。

3.3 加熱アモサイトの位相差顕微鏡観察

図7は、未加熱の吹き付けアモサイトの位相差顕微鏡観察写真である。図8および図9は、500°Cおよび700°Cで3時間加熱処理した吹き付けアモサイトを位相差顕微鏡観察した結果である。未加熱の試料では、 $N_D^{25^\circ\text{C}} = 1.680$ の浸液で分散染色した場合には桃色に、 $N_D^{25^\circ\text{C}} = 1.700$ の浸液で分散染色した場合には青色に呈色しており、この分散染色状態をもってアモサイトと判定された。図8に示された500°Cで加熱した吹き付けアモサイトの場合、アモサイト特有の分散染色を示す粒子も観察されたが、 $N_D^{25^\circ\text{C}} = 1.700$ の浸液に浸漬した場合、青色ではなく象牙色（橙色）に呈色した繊維状粒子がとところところ観察された。図9に示された700°Cの場合には、ほとんどの粒子がアモサイト特有の分散染色、特に $N_D^{25^\circ\text{C}} = 1.700$ の場合の青色を示さなく

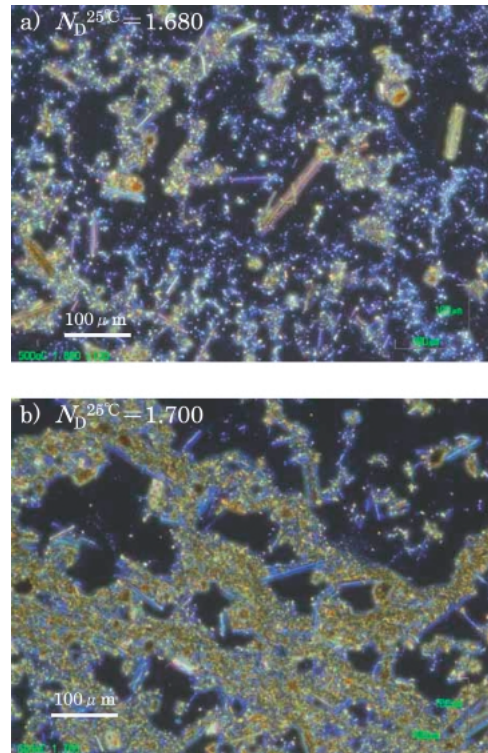


Fig. 8. Phase-contrast micrographs of sprayed amosite with (a) $N_D^{25^\circ\text{C}} = 1.680$, (b) $N_D^{25^\circ\text{C}} = 1.700$ after heating at 500°C for 3 h.

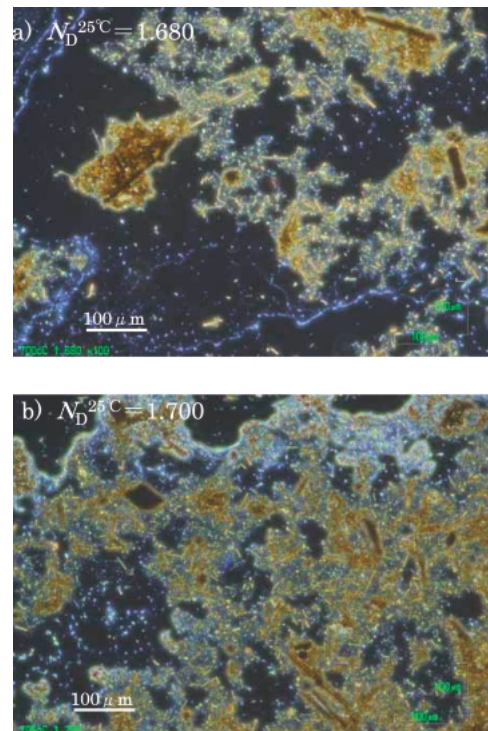


Fig. 9. Phase-contrast micrographs of sprayed amosite with (a) $N_D^{25^\circ\text{C}} = 1.680$, (b) $N_D^{25^\circ\text{C}} = 1.700$ after heating at 700°C for 3 h.

なった。しかし、これらの繊維状粒子は、図3のXRD分析結果よりアモサイトとみられた。このように加熱アモサイトが特有の分散染色を示さなくなった原因としては、加熱によりアモ

サイト粒子表面に新たな層が析出し、アモサイト粒子表面での屈折率が変化したことが考えられる。加熱により表面に析出した層は、図3の結果から加熱後の試料中に検出されるようになったこと、および試料が概観上茶色く変化したことから Fe_2O_3 と推定された。この Fe_2O_3 の析出により、アモサイト粒子表面での屈折率が変化し、判定用に浸漬した浸液の屈折率との間に差が生じて特有の呈色（分散染色）反応を示さなくなったと考えられる。これは同じ角閃石族系のクロシドライトを加熱処理した場合にもほぼ同様の結果が得られた²⁾。以上の結果から、熔融しない比較的低温で加熱された角閃石族系のアスベストの場合、位相差顕微鏡での評価を可能にするためには、アスベスト繊維状粒子表面に析出する Fe_2O_3 層を何らかの方法により除去することが必要と考えられる。

4. まとめ

XRD分析結果から、吹き付けアモサイトを加熱した場合、 900°C で3時間加熱した試料からはアモサイト結晶は消滅した。位相差顕微鏡を用いた分散染色法による評価では、 500°C の低温で加熱したアモサイト繊維状粒子中には検出されなくなる粒子が生じ始めた。 700°C の場合には、ほとんどの粒子がアモサイトであると判定できなくなった。加熱された角閃石族系アスベスト粒子は表面に Fe_2O_3 とみられる酸化鉄系の析出物が生じ、位相差顕微鏡を用いた分散染色法により評価が出来なくな

るので注意が必要である。被粉碎性においては、同じ角閃石族系のクロシドライトと同様に未加熱のアモサイト繊維状粒子も小さく粉碎される傾向を示したが、粉碎処理のみで粒子のアスペクト比を3より小さくすることは難しい。加熱された場合には被粉碎性は向上し、 1100°C で加熱された場合に残存する繊維粒子は、アスペクト比で3未満の粒子にまで比較的容易に粉碎できた。

References

- 1) S. Hashimoto, A. Okuda, A. Kambayashi, H. Awaji and K. Fukuda, *J. Ceram. Soc. Japan*, **114**, 716-718 (2006) [in Japanese].
- 2) S. Hashimoto, A. Okuda, A. Kambayashi, S. Honda, H. Awaji and K. Fukuda, *J. Ceram. Soc. Japan*, **114**, 1150-1154 (2006) [in Japanese].
- 3) S. Hashimoto, and A. Yamaguchi, *J. Ceram. Soc. Japan*, **113**, 312-316 (2005) [in Japanese].
- 4) S. Hashimoto and A. Yamaguchi, *J. Ceram. Soc. Japan*, **113**, 804-807 (2005) [in Japanese].
- 5) S. Hashimoto, H. Takeda, A. Okuda, A. Kambayashi, S. Honda, H. Awaji and K. Fukuda, *J. Ceram. Soc. Japan*, **115**, 290-293 (2007) [in Japanese].
- 6) R. W. Winson, "Asbestos," 4th ed., Ed. by S. J. Lefond, *Industrial Minerals and Rocks* (1975) pp. 384-385.