位相差顕微鏡法による加熱クリソタイルの評価

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

Evaluation of Heated Chrysotile Using Phase-Contrast Microscope

Shinobu HASHIMOTO, Atsushi OKUDA,* Akira KANBAYASHI, 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 XED analysis, the chrysotile changed to an amorphous phase after heating at 600°C for 3 h. With heating at temperatures exceeding 700°C, chrysotile changed to forsterite. After heating at 1000°C for 3 h, observation by phase-contrast microscopy revealed that only a very small number of chrysotile particles remained in the sample. In contrast, treating of the JIS A 1481: 2006 sample under the same conditions (1000°C, 3 h) resulted in the complete disappearance of chrysotile particles. [Received June 1, 2006; Accepted July 20, 2006]

Key-words : Asbestos, Chrysotile, Heat treatment, Detoxification technique, Phase-contrast microscope

1. 緒 言

蛇紋石族系アスベストのクリソタイルは、1970年代の世界のアスベスト生産の最盛期に、世界生産量の実に95%を占めていた¹⁾。また、日本では角閃石族系のクロシドライトとアモイサイトは1995年に使用が禁止された。それゆえアスベストといえはクリソタイルのことを指し、アスベスト廃棄物の無害化はクリソタイルを中心に考えればよい。

現在、環境省を中心とする国のアスベスト廃棄物の処理技術の方針は熔融法に定まりつつある。クリソタイル単体の融点は1521°C²⁾と高いが、塩化ナトリウムなどの塩と同時に加熱する低温融解処理技術³⁾が研究されている。他にも都市ゴミ⁴⁾、アルミニウム精練灰⁵⁾、ケイ酸カリウムやケイ酸ソーダ⁶⁾などと混ぜ合わせて、クリソタイルの融点より低い温度で加熱し、他の窯業製品を作製するなど処理後の有効活用まで考えた研究も進められている。しかしながら、これら熔融法を中心とする無害化技術は高いエネルギーコスト、共融物の恒常的確保の問題(都市ゴミなどでは組成の不安定性)、セメントなど共存物からの二酸化炭素の排出、処理設備の用地確保、またその設備の経費負担などの諸問題が残る。

著者らはクリソタイルを無害化する一技術として、600°C以上で加熱しその後粉碎する方法を提案した。クリソタイルは600°Cの温度で脱水して非晶質化し、更に高温ではフォルステライトが析出する(ノンアスベスト化する)⁷⁾が、その場合同時に脆くなるので、Stanton⁸⁾やPott⁹⁾らの提唱した人体に危険なサイズより容易に小さく粉碎でき、その粉碎処理までされた粒子は人体組織に刺さりにくく、無害である可能性が高い、と考えた。しかしJIS規格(JIS A 1481: 2006)には、アスペクト比(繊維の長さ/径)が「3」以上の粒子をアスベスト繊維として数えるという規定があり、粒子の数を粉碎で増やす処理技術は適切でないという見方もある。

現在、JIS規格(JIS A 1481: 2006)で定めるクリソタイルの含有の有無を決定する方法は、位相差顕微鏡を使った分散染色法と、粉末X線回折法(XRD)の併用によるものである。クリソタイルは600°C以上の加熱で脱水し、結晶構造としては

クリソタイルでなくなる⁷⁾が、その場合のクリソタイル繊維の一本一本の結晶状態の変化まで詳しく位相差顕微鏡を使って評価したデータは見当たらない。

本研究は、通常アスベストの検出のために行われている位相差顕微鏡法を加熱したクリソタイルに適用し、上記JIS規格で定める位相差顕微鏡法による判定基準で「クリソタイルは含有されない」、つまり「ノンアスベスト」とできる加熱処理条件の確立を目的とした。

2. 実験方法

実験用アスベストとして、カナダケベック州産のクリソタイルを用いた。その化学組成などの詳細は既報に記した⁷⁾。そのクリソタイル3gをアルミナるつぼ(径60mm、高さ75mm)に入れ、電気炉にて加熱した。加熱速度は10°C/minとし、600°Cから1100°Cの各温度で3h加熱した。加熱保持後、電気炉の電源を切り、アルミナるつぼ中の試料は室温まで自然冷却させた。加熱処理された試料の結晶相変化を粉末X線回折分析(XRD)装置により分析した。

次に位相差顕微鏡法によるクリソタイルの判定実験を行った。本実験では通常のJIS法による評価のほかに、クリソタイルの性質をより詳しく調べる目的から、JIS法では行う粉碎とふるい分け処理を行わず、加熱した試料を直接評価する(この方法を本実験では「直接分析法」と呼ぶ)方法も採用した。この位相差顕微鏡によるクリソタイルの直接分析法とJIS法について以下に詳しく記す。

直接分析法

清拭したスライドガラスに蒸留水30μLを滴下し、各温度で加熱された試料をピンセットで適量載せた。ピンセットの先で試料を分散させた後、低温のホットプレート上にそのスライドガラスを置き、十分に乾燥させた。Gargille製、屈折率 $N_D^{25^\circ\text{C}} = 1.550$ の浸液を滴下し、清拭したカバーガラスをかけた。この標本を位相差顕微鏡による分散染色法で観察した。本来クリソタイルはこの方法により青から赤紫色に呈色することが分かっている。始めに未加熱クリソタイルを観察し、その結果と

Fig. 1. XRD patterns of chrysotile after heating at 600–1100°C for 3 h.

の比較で加熱試料中に残存しているクリソタイルの有無や形状を観察した。位相差顕微鏡は、Nikon 製、ECLIPSE80i を用いた。

JIS 法による計数法

JIS A 1481: 2006 に準拠して、各温度で加熱された試料中のクリソタイルの計数を行った。乳鉢を用いて加熱試料を粉碎し、425 μm のふるいに通した。ふるいを通した試料 20 mg を蒸留水 20 mL に分散させた。十分にかくはんを行いながら、試料が分散している液 20 μL を採取し、清拭したスライドガラスに滴下した。そのスライドガラスを低温のホットプレートに置き十分に乾燥させた。Gargille 製、屈折率 $N_D^{25^\circ\text{C}} = 1.550$ の浸液を滴下し、清拭したカバーガラスをかけ、位相差顕微鏡による分散染色法で評価するための計数用標本とした。作製した標本を対物レンズ 40 倍、接眼レンズ 10 倍を用い、アイピースグレーティングルの直径 100 μm 内にある全粒子と、そのうちの分散色を示した繊維状粒子「アスペクト比 3 以上」の数を計数し、全粒子が 1000 になるまで計数を続けた。標本は加熱条件毎に 3 枚作製し、総合計 3000 粒子として評価を行った。尚、試料をアスベスト含有品とする JIS 規格の条件は、3000 粒子中繊維状粒子が 4 粒子以上（質量百分率で 0.1% 以上含めば、アスベスト含有品とする規定ともとれる）である。

3. 結果と考察

図 1 に、加熱した試料の XRD 分析結果を示した。比較のために未加熱クリソタイルの分析結果も示した。600°C で加熱した試料において、クリソタイルと一致するピークはわずかに検出されたがほとんど消失したといえる。一方フォスフェライトのピークが検出されたものの、そのピーク強度も小さく、この場合脱水に伴うクリソタイルの非晶質化がほぼ完了したと思われる。これは既報の結果⁷⁾と一致した。700°C もしくはそれより高い温度で加熱した試料では、すべての条件でクリソタイルと一致する回折線は検出されず、フォスフェライトのみが検出された。これはクリソタイルの脱水反応後に非晶質化した試料中で原子の再配列が起こり、フォスフェライトが結晶として析出

したためと考えられる。以上の XRD 分析結果から、700°C 以上の温度で加熱した場合、クリソタイルの回折線は検出されず、試料中のクリソタイルは消失した、即ちノンアスベスト化したといえる。

次に、位相差顕微鏡を用いて加熱試料の評価を直接分析法により行った。始めに、未加熱クリソタイルを観察した結果を図 2 に示す。繊維状粒子はすべて青色に呈色した。この方法によりクリソタイル繊維状粒子を精度よく検出できることを確認した。次に 600°C で加熱した試料は、多くの繊維状粒子が黄色味の強い橙色に変化しクリソタイルでなくなったとみられたが、図 3 に示したように、ところどころに青色を呈する未反応のクリソタイルとみられる繊維状粒子が観察された。図 1 の 600°C の試料の XRD 分析からも、わずかのクリソタイルが検出されていたことと合わせ、600°C の加熱においては、すべてのクリソタイルが消失していないことが明らかとなった。そこで、クリソタイルの完全な改質を目的に加熱温度を 400°C 上げ、1000°C で加熱した試料を位相差顕微鏡で評価した。1000°C で加熱するとほとんどの繊維状粒子は橙色に呈色し、それゆえクリソタイルはほぼ消失したとみられた。これは図 1 の XRD 分析からも、700°C 以上の加熱では、クリソタイルの回折線は検出されなくなったことと一致した。しかし、この試料をより一層詳しく観察した場合、極めてわずかではあるが、図 4 に示したように、青色を呈するクリソタイルとみられる繊維状粒子が観察された。ただし、評価者によってはこの場合クリソタイル粒子は未検出と判定しても問題ないほどその数は少なかった。そこで更に加熱温度を 100°C 上げ、1100°C で加熱した試料を位相差顕微鏡で評価した。図 5 に結果の例を示したが、この加熱条件の場合、青色に呈色する繊維は全く観察されず、クリソタイルは完全に消失したとみられた。

最後に、通常の判定法である JIS A 1481: 2006 に準拠して、加熱試料の計数測定を行った。この方法によるアスベスト未検出という基準が、目下経済産業省の定める「ノンアスベスト」とできる基準である。表 1 に 600°C から 1100°C でクリソタイルを加熱した試料粒子の計数測定を行った結果を示す。各温度で加熱した試料から作製した標本に対し、総数で 3000 粒子を計数した。600°C で加熱した試料の場合、青色を呈するクリソタイルとみられる繊維状粒子が 60 粒子（2 質量% に相当）検出され、クリソタイルが含有していると判定された。一方、800°C 及び 900°C の場合、3000 粒子中クリソタイルとして検出されたのはわずか 4、5 繊維粒子であったが、4 粒子以上（0.1 質量% 以上）の検出をもってアスベスト含有品とする JIS 規格では、アスベスト含有品という扱いになる。1000°C 以上で加熱した場合、クリソタイル繊維状粒子は検出されず、アスベストは完全に消失し、ノンアスベスト化したといえる。

図 4 に示したように、直接分析法による 1000°C の試料中にはほんのわずかのクリソタイル繊維粒子が検出された。しかし同試料の JIS 法による計数によれば、ノンアスベスト品と判定することができた。これは、JIS 法では乳鉢による粉碎とふるい分け処理の操作が入るため、その後の位相差顕微鏡の分散染色法で検出されるクリソタイル繊維粒子の数が減ったためと考えられる。

最後に、多くのクリソタイルが 600°C においてその結晶構造が変化するのに、一部のクリソタイルは 1000°C の高温でも結晶構造を維持するものがあつた理由について考える。本実験では 1000°C においても脱水反応を起こさせるまでの熱が試料内部まで十分に伝わらず、未反応のクリソタイルがわずかに残ったためと考えられる。しかしながら 1100°C で加熱すると、試料内部

Fig. 2. Phase-contrast microscope photograph of original chrysotile.

Fig. 3. Phase-contrast microscope photograph of chrysotile after heating at 600°C for 3 h.

Fig. 4. Phase-contrast microscope photograph of chrysotile after heating at 1000°C for 3 h.

Fig. 5. Phase-contrast microscope photograph of chrysotile after heating at 1100°C for 3 h.

にまで反応を起こすのに十分な熱が伝わり、クリソタイルは完全に消失し、フォスフェイトが析出してノンアスベスト化したものと考えられる。

4. 結 論

クリソタイルのみを加熱した試料を JIS A 1481: 2006 に準拠する位相差顕微鏡法によって評価し、アスベストは含まれないとすることのできる加熱条件を確定した。その結果、1000°C で 3 h 加熱した場合、クリソタイルは完全に消失したと判定できた。この温度は、XRD 分析よりクリソタイルが消失したと判定できた 700°C より 300°C 高かった。

References

- 1) Yokoyama, K., "Sekimen · Zeoraito no Subete," Nihon Kankyo Eisei Center (1987) pp. 17-17 [in Japanese].
- 2) Winson, R. W., "Asbestos," 4th ed., Ed. by Lefond, S. J., Industrial Minerals and Rocks (1975) pp. 384-385.
- 3) Fujishige, M., Obuchi, H., Sato, R. and Kojima, A., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 114, pp. 355-358 (2006) [in Japanese].
- 4) Moriyoshi, Y., Urano, T. and Miyaji, H., Kokai-Tokkyo-Koho, Toku Kai Hei9-206726 [in Japanese].
- 5) Yashima, I. and Ito, A., Kokai-Tokkyo-Koho, Toku Kai Hei6-

Table 1. Counts of Fiber Chrysotile Particles in Sample after Heating at 600-1100°C for 3 h. (This Counting Performed by Phase-Contrast Microscope in Reference to JIS A 1481: 2006.)

Temperature (°C)	Slide 1		Slide 2		Slide 3		Total	
	Chrysotile	Whole number	Chrysotile	Whole number	Chrysotile	Whole number	Chrysotile	Whole number
600	23	1000	14	1000	23	1000	60	3000
800	2	1000	2	1000	0	1000	4	3000
900	1	1000	0	1000	4	1000	5	3000
1000	0	1000	0	1000	0	1000	0	3000
1100	0	1000	0	1000	0	1000	0	3000

134438 [in Japanese].

- 6) Inoue, M. and Oda, K., Kokai-Tokkyo-Koho, Toku Kai Hei9-110514 [in Japanese].
- 7) Hashimoto, S. and Yamaguchi, A., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 113, pp. 312-316 (2005) [in Japanese].
- 8) 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).
- 9) Pott, F., *IARC Sci. Publ.*, Vol. 30, pp. 261-272 (1980).