

(様式第4号)

## 実施課題名

多硫化カルシウム処理によるアスベスト含有鉱物の分解過程の研究

### Study on Decomposition of Rocks Involving Asbestos Treated by Calcium Polysulfide

田端正明 保見真悟  
Masaaki Tabata, Shingo Homi

佐賀大学  
Saga University

#### 1. 概要

アスベストを多硫化カルシウム溶液で処理すると常温で徐々に分解していく。アスベスト結晶の層状間隙に浸透した  $\text{CaS}$ 、及び  $\text{S}_x$  の硫黄が徐々に酸化され、硫酸カルシウムとなり、結晶層状間隙が膨張し、アスベスト構造を破壊するためと考えている。本実験では、アスベスト処理済み材料の  $\text{Ca}$  の XANES を測定し、硫黄の酸化状態の異なるカルシウム塩の XANES スペクトルとの比較によりアスベスト処理材料中のイオウの酸化状態変化を知り、アスベストの分解機構を考察する。

Asbestos gradually decomposes by treating it with calcium polysulfide due to the oxidation of calcium sulfide to calcium sulfate in a space between silicates of asbestos crystal. To know the change in oxidation state of sulfur in the asbestos X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) was measured for the treated asbestos and standard sulfur compounds ( $\text{CaS}$ ,  $\text{CaSO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ). The decomposition mechanism is discussed.

#### 2. 背景と研究目的：

アスベスト含有鉱物を多硫化カルシウムで処理すると、鉱物が常温で自然に分解していくことが分かった。多硫化カルシウムで処理し、数日間の放置によって見た形状も変化しているので、硫黄の酸化状態が刻々と変化していることが予想される。硫黄の酸化状態の変化が多硫化カルシウム処理による鉱物の分解の原因と考えている。当初、硫黄の酸化状態を直接測定するために BL12 での実験を計画した。しかし、アスベスト処理化合物が無害であることは確認されても、真空下での蒸気圧が不明であるので、実験実施に至らなかった。脇田らによる He 置換法でも、S の吸収端では He の吸収が大きく測定が困難であると予想された。従って、本実

験では、硫黄の酸化状態のカルシウム塩とアスベスト処理済み材料の  $\text{Ca}$  の XANES を測定する。その比較より、アスベスト処理材料中のイオウの酸化状態を知る。

#### 3. 実験内容：

① 試料はメノウ乳鉢で微細粉末し、BL15 で  $\text{Ca}$  の XANES を透過法で測定した。硫黄の酸化状態が異なった構造既知の化合物 ( $\text{CaS}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_3$  NDLock 液乾燥物) の XANES を測定した。測定した XANES を比較して硫黄の酸化状態を推定した。

#### 4. 結果、および、考察：

CaのXANESスペクトルが、4087と4057eVに現れる。このピークの位置はCa周りのイオンの影響を受けやすい。多硫化カルシウムを吹き付け処理した試料(A0)と吹き付け後分解処理したもの(A6)のXANESスペクトルをFig1に示す。二つのXANESスペクトルの違いは第二ピークに現れたこのスペクトルは空气中に放置した多硫化カルシウムと類似しており、硫酸カルシウムとは若干異なっている。即ち、処理済アスベストの結晶構造は空気酸化を受けた多硫化カルシウムに類似している。最終酸化物と予想される硫酸カルシウムとはかなり違うので、まだ空気酸化の途中であると考えられる。

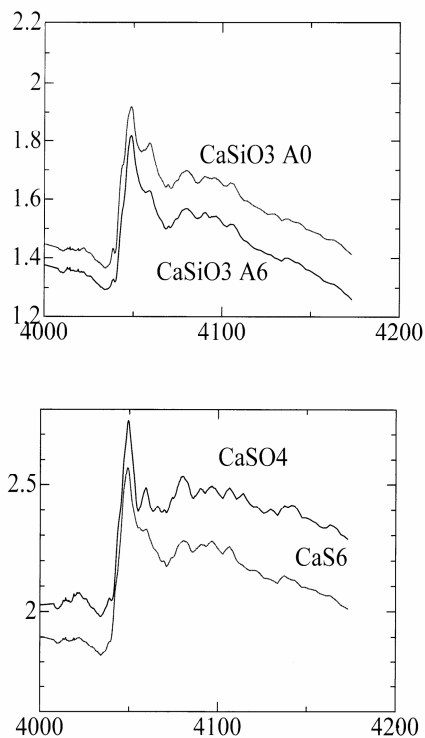
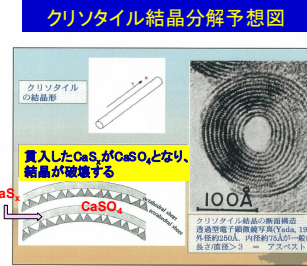


Fig. 1 XANES spectra of asbestos treated by CaSx

Fig. 2.3に示すように多硫化カルシウムがアスベストの結晶構造内に貫入し、徐々に酸化が進み、アスベストの結晶破壊が起きていると考えられる。



mechanism of asbestos treated with CaSx.

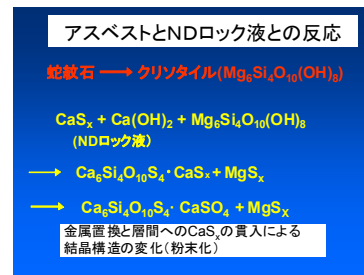


Fig. 3 Reaction mechanism of asbestos with CaSx.

アスベスト含有材料は処理するのにこれから50年かかるほど残っているとされている。現在のアスベストの無害化処理法は1,300°Cでの熔融ガラス化である。しかし、電力を使い、コスト高であるので、処理が進んでいない。我々が見出した方法は、常温アスベスト分解方法であり、環境省からも有効なアスベスト処理法として認定されている。従って、多硫化カルシウムによるアスベストの分解過程が確立されれば、産業や公的な廃棄物の処理法が学問的に裏付けられ、アスベスト処理法を大きく発展させると期待される。多硫化カルシウムは、また、飛灰中のダイオキシンも分解することが明らかになってきた。ダイオキシン分解法の産業利用にも影響をもたらす。学術的には、硫黄の酸化状態変化の測定例は少なく、酸化状態が変化した陰イオンとのカルシウムとの相互作用の様子がシンクロトロン光で明らかになれば、硫黄の酸化状態、特に中間の酸化状態の構造が明らかになる。また、XANES分光の利用法の拡大に繋がると期待している。

Fig. 2  
Decomposition

## 5. 今後の課題：

軟X線領域を用いて硫黄の酸化状態が直接測定できると、アスベストの分解を硫黄の酸化過程から直接証明することができる。この実験を昨年度九州シンクロトロン光研究センターで測定するよう準備を進めていたが、NDロック液の蒸気圧が不明であるので高真空下でのビームライン測定ができなかった。従って、現在 He 置換法による S の酸化状態の直接測定を計画中である。

## 6. 論文発表状況・特許状況

1. Abudul Ghaffar, Masaaki Tabata, Applied Catalysis B: Environmental, 86 (2009) 152-158. Dechlorination of p-chlorobenzene compounds on flyash; effects of metals, aqueous/organic solvents and temperatures

2. Abudul Ghaffar, Masaaki Tabata, React. Kinet. Catal. Lett. 97 (2009) 35-41.

Dechlorination of p-nitrobenzene using flyash. Effects of metal, mixed solvents and temperature

## 7. 参考文献

## 8. キーワード

XANES

X線吸収端近傍構造分光、X線吸収端から XAFS (X線吸収微細構造)のスペクトルまで表われる約 100eV のスペクトルを云う。励起元素の電子遷移に依存するので、構造と結合配位子との相互作用との情報を得ることができる。

