

(様式第4号)

実施課題名

硫黄の酸化によるアスベスト繊維ナノ構造の 常温化学分解機構の研究

Studies on Room Temperature Decomposition of Nano-Fiber Asbestos by Oxidation of Sulfur

田端正明・浅野桂祐
Masaaki Tabata・Keiyu Asano

佐賀大学
Saga University

1. 概要

1. 概要

アスベストは多硫化カルシウム溶液で処理すると常温で徐々に分解する。それは、アスベスト結晶の層状間隙に浸透した $\text{CaS}\cdot\text{S}_x$ の硫黄が徐々に空気酸化され、硫酸カルシウムなど硫黄酸化物のカルシウム塩がアスベスト繊維構造を破壊するためである。本実験では、前回測定できなかった硫黄はじめ陽イオンが異なるいくつかの標準硫黄化合物の XANES を測定し、処理済みアスベストのピークのより正確な同定を行った。それにより、アスベスト繊維間にインターカレートした硫黄の酸化状態変化から常温でのアスベストナノ構造の破壊の原因を考察した。

Asbestos gradually decomposed by the treatment with calcium polysulfide due to the oxidation of calcium sulfide intercalated in asbestos fibers to calcium sulfate, sulfite and thiosulfate during the exposure of the treated asbestos to air. To assign correctly X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) peaks of asbestos in treated construction materials, XANES spectra of standard sulfur and sulfur compounds with different cations (Na^+ , Ca^{2+} , K^+) were measured. From the oxidation states of sulfur in asbestos we proposed a reaction mechanism for the decomposition of asbestos fibers at room temperature.

2. 背景と研究目的：

我々は、多硫化カルシウムによるアスベスト繊維の常温無害化（分解）現象を見出した。2009年度の粉末 X 線回折測定では、処理によってアスベスト繊維の第一ピークが消失し、分解していることを確認した。しかし、小さなピークが多く、分解生成物の構造解明にまでには至らなかった。一方、常温分解現象はアスベスト繊維の結晶層間にインターカレートした多硫化カルシウムが徐々に空気酸化を受けて、硫黄の酸化数が-2 から+6 に変化し、イオン半径が大きくなりアスベスト繊維が破壊すると予想した。2010年10月22日、BL11で硫黄の標準化合物と、多硫化カルシウムで処理した3種のアスベストの XANES スペクトルを測定した。予想したようにアスベスト処理剤とは違う、酸

化された硫黄化合物(例えば CaSO_4)の生成を確認することができた。しかし、生成物は酸化状態の異なるいくつかの硫黄化合物や固体硫黄 (S) を含むことが予想された。本測定では、処理済みアスベスト中の硫黄の酸化状態を特定するために、酸化状態の異なる標準硫黄化合物と、正確な XANES スペクトルの帰属を行うために異なる陽イオンの硫黄化合物、及び前回測定ができなかった処理済みアスベスト含有建材の硫黄の XANES を測定する。それにより、標準硫黄化合物の硫黄の酸化状態と処理済みアスベスト含有建材中の硫黄の酸化状態を決定する。

本研究課題の狙いは、アスベスト繊維の常温分解というユニークな方法をアスベストにインターカレートした硫黄の酸化状態変化から解明し、常温でのアスベストナノ構造の破壊の原因の確証を得ることである。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

①試料

標準硫黄化合物：硫黄(S)、硫酸カルシウム(CaSO_4)、硫酸カリウム(K_2SO_4)、亜硫酸カリウム(K_2SO_3)、チオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)

処理済みアスベスト建材：白磁球処理 (処理時間 10 時間、20 時間、50 時間)、白鋼球処理 (処理時間、100 時間)、青ND磁球処理 (処理時間、20 時間、40 時間)、白 FND 磁球処理 (処理時間、10 時間,20 時間)。

アスベストは偏光位相差顕微鏡法により、含有率が 0.1%以下であることを確認した。

②試料調製

測定試料を化学実験室でメノウ乳鉢に取り粉碎し、アルコールを加えてペースト状にした。

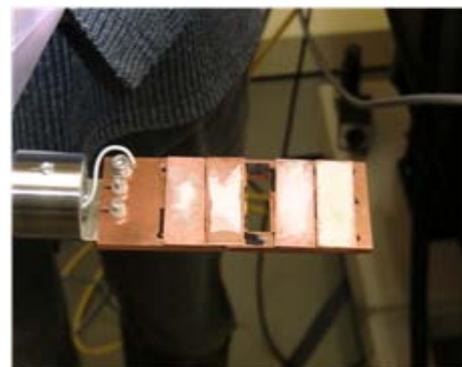
図に示すホルダーにペースト状の試料を塗りつけた。

③測定

試料室に試料ホルダーをセットした。

S の吸収端付近の XANES スペクトルを蛍光収量と電子収量として同時に測定した。

一つの試料:測定 30 分、試料の入れ替え、He 充填 合計 45 分、12 x45 分 =9 時間、装置の初期条件設定 45 分、合計 9 時間 4 5 分



試料ホルダー

4. 実験結果と考察

(1)XANES

測定した標準硫黄化合物および測定試料の XANES スペクトル代表例を以下に示す。

硫黄の X 線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルは、個々の硫黄の酸化状態に応じた固有のスペクトルを与えた。しかし、陽イオンによる違いはみられなかった。

観測された主な XANES ピークは、S (2471.3 eV)、 CaSO_4 (2481.4 eV)、 K_2SO_4 (2481.2 eV)、 K_2SO_3 (2477.0 eV)、 CaSO_3 (2477.1, eV)、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (2479.6eV) であった (図 1)。

一方、アスベスト中の硫黄の酸化状態は標準硫黄化合物のピーク位置との比較によって同定した。多硫化カルシウムで処理したアスベストは、S、 CaSO_3 (K_2CO_3)、 CaSO_4 (K_2SO_4) のピークに帰属された。アスベストは、多硫化カルシウム処理により、S、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} に酸化していることが分かった。その酸化生成物はアスベストの種類、処理に用いたボールミルの材質 (磁性球、鋼鉄球) と処理時間並びに処理後の経過時間に応じた XANES スペクトルを与えた (図 2.)。

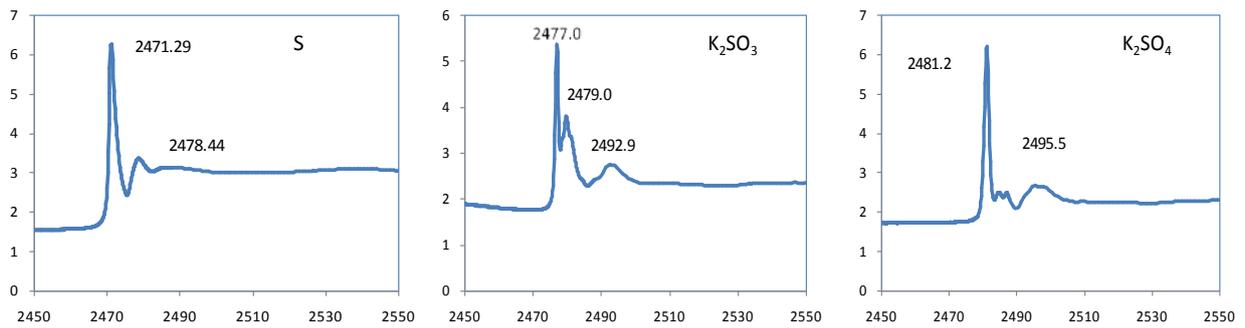


図1. 標準硫黄化合物の XANES スペクトル

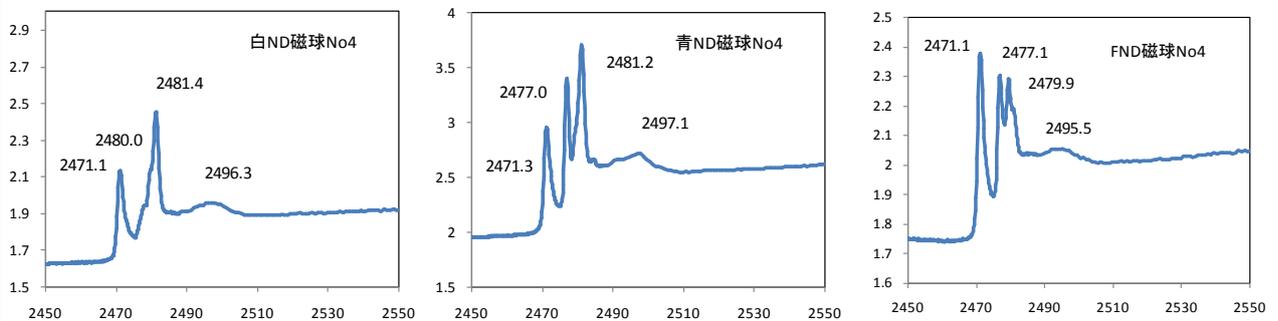
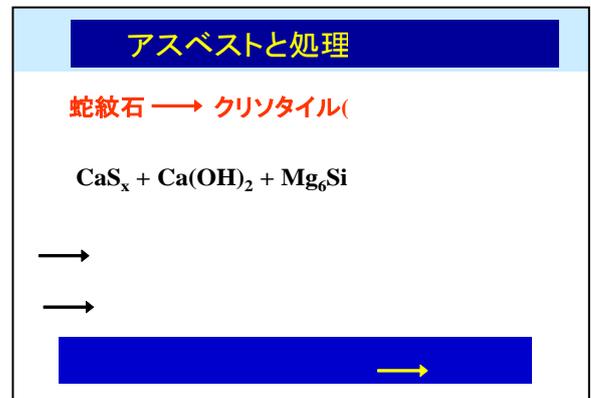


図2. 処理済みアスベストの XANES スペクトル

(2)アスベストナノ繊維の常温分解機構

XANES の測定により多硫化カルシウムは空気酸化を受けていることが明らかになった。従って、アスベストの層状空間にインターカレートした多硫化カルシウムが酸化され、亜硫酸イオン、硫酸イオンになり、それらのイオン半径は大きいので、徐々にアスベスト結晶構造が破壊されていると考えられる。粉末X線回折の測定も、処理済みアスベストは S, CaSO₄, CaCO₃ を含んでいることが示された。



(3) まとめ

常圧で He 置換法により試料中の硫黄化合物の個々の硫黄の酸化状態を簡単に、迅速に同定することができた。Sは軟X線領域に吸収端を有するので真空中での測定が必要と考えられる。しかし、本測定のように、蒸気圧が未知である試料では真空下での測定は不可能である。そのような化合物のSの XANES スペクトルが本法によって測定可能であることが明らかになった。アスベストの多硫化カルシウムを用いた常温処理により、アスベストの結晶構造は破壊し、その生成物は CaSO₃ と CaSO₄ であることが分かった。アスベストの結晶の層間にインターカレートした多硫化カルシウムが徐々に酸化され、イオン半径が大きな硫酸イオンにより結晶破壊が起きていると考えられる。ナノ結晶構造中に貫入した化合物の空気酸化反応は初めての報告である。ナノ構造体中の化学反応はこれからの課題と考える。

5. 今後の課題：

常圧で He 置換法によって、蒸気圧未知の化合物中の S の XANES スペクトルを測定することができた。処理済みアスベストは空気中で酸化され、 CaSO_3 と CaSO_4 に変化していることが明らかになった。今後の課題は、処理剤である多硫化カルシウム溶液の硫黄の酸化状態の確認も必要と考える。硫黄化合物は溶液中でも徐々に空気酸化されるからである。幸い、BL11 では溶液の測定も可能であるので、次回是非測定したいと思っている。

6. 論文発表状況・特許状況

2011年9月に日本分析化学会で発表予定

アスベスト繊維の常温分解過程における XANES 法によるイオウの酸化状態の研究

田端正明、大谷亮太、岡島敏浩、庄野章文、納富啓一

7. 参考文献

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 fly ash. Effects of metal, mixed solvents and temperature

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

X線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトル

吸収端の前後 50 eV 程度までの領域に見られる構造をいう。X-ray Absorption Near Edge Structure と呼ぶ。この領域のピークは内殻電子が空軌道またはバンドへ遷移するエネルギーに対応する。吸収端領域のピーク構造を解析することで、X線吸収原子の電子状態を知ることができる。