

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6126552号
(P6126552)

(45) 発行日 平成29年5月10日 (2017.5.10)

(24) 登録日 平成29年4月14日 (2017.4.14)

(51) Int. Cl.	F 1		
B 0 9 B 3/00 (2006.01)	B 0 9 B	3/00	3 0 4 J
A 6 2 D 3/30 (2007.01)	B 0 9 B	3/00	Z A B Z
A 6 2 D 101/41 (2007.01)	A 6 2 D	3/30	
	A 6 2 D	101:41	

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2014-106147 (P2014-106147)	(73) 特許権者	506081530
(22) 出願日	平成26年5月22日 (2014.5.22)		コリア インスティテュート オブ ジオサイエンス アンド ミネラル リソースズ
(65) 公開番号	特開2015-6659 (P2015-6659A)		大韓民国 デジョン 305-350 ユソン-グ グァハン-ノ 124
(43) 公開日	平成27年1月15日 (2015.1.15)	(74) 代理人	100123788
審査請求日	平成26年5月22日 (2014.5.22)		弁理士 宮崎 昭夫
審判番号	不服2016-1866 (P2016-1866/J1)	(74) 代理人	100127454
審判請求日	平成28年2月8日 (2016.2.8)		弁理士 緒方 雅昭
(31) 優先権主張番号	10-2013-0072999	(72) 発明者	ヨン-ナム ジェン
(32) 優先日	平成25年6月25日 (2013.6.25)		大韓民国 305-340 デジョン ユソン-グ テドン-テノ 541 ボン-イル 68 ナンバー102-801
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 廃スレートの石綿無害化処理方法、及びこのようにして得た無害化した石綿

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

廃スレート粉末に塩酸水溶液を投入して20分乃至1時間廃スレート粉末内の石灰石成分を分解、除去して石綿を濃縮するステップと、

前記濃縮された石綿とオキサル酸とを混合した後、100 で低温熱処理して前記石綿が菱面体または無定形 (amorphous) 形態のマグネシウムオキサレートに再結晶化するステップとを含み、

前記廃スレート粉末と塩酸水溶液との混合比 (g / c c) は5%塩酸水溶液基準に1 : 8 ~ 1 : 10であり、

前記濃縮された石綿とオキサル酸との混合比 (g / c c) は0.8 : 0.5 ~ 1であることを特徴とする、廃スレートの石綿無害化処理方法。 10

【請求項 2】

前記オキサル酸は、水、蒸留水、及び脱イオン水からなる群から選択される1種以上に希釈されることを特徴とする、請求項1に記載の廃スレートの石綿無害化処理方法。

【請求項 3】

石綿を含有する廃スレートを破碎及び粉砕するステップと、

前記破碎及び粉砕された廃スレート粉末に塩酸水溶液を投入して20分乃至1時間廃スレート粉末内の石灰石成分を分解、除去して石綿を濃縮するステップと、

前記濃縮された石綿とオキサル酸とを混合した後、100 で低温熱処理して前記石綿が菱面体または無定形 (amorphous) 形態のマグネシウムオキサレートに再結晶化するステ 20

ップとを含み、

前記廃スレート粉末と塩酸水溶液との混合比 (g / c c) は 5 % 塩酸水溶液基準に 1 : 8 ~ 1 : 10 であり、

前記濃縮された石綿とオキサル酸との混合比 (g / c c) は 0 . 8 : 0 . 5 ~ 1 であることを特徴とする、廃スレートの石綿無害化処理方法。

【請求項 4】

前記廃スレートの破砕はジョークラッシャー (Jaw crusher) 及びコーンクラッシャー (Cone crusher) により遂行され、

破砕された廃スレートの粉碎は微粉碎機 (Pulverizer) により遂行されることを特徴とする、請求項 3 に記載の廃スレートの石綿無害化処理方法。

10

【請求項 5】

前記破砕及び粉碎された廃スレート粉末は 100 ~ 300 メッシュのサイズに形成されることを特徴とする、請求項 3 に記載の廃スレートの石綿無害化処理方法。

【請求項 6】

前記オキサル酸は、水、蒸留水、及び脱イオン水からなる群から選択される 1 種以上に希釈される、請求項 3 に記載の廃スレートの石綿無害化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は石綿を無害化処理する方法に関し、より詳しくは、廃スレートに含まれている人体に有害な石綿を無害化するために塩酸と有機酸を使用して低温で無害化する方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

石綿 (asbestos) は、蛇紋石、角閃石、または橄欖石などが繊維形態に変化した繊維状珪酸無機鉱物質を総称する名称である。石綿は、蛇紋石、角閃石、または橄欖石などが繊維形態に変化した天然鉱物と理解すれば好ましい。

【0003】

石綿は、共通的に、上述したように、繊維集合体、即ち束形態に産出され、周辺の岩体から容易に分離され、より小さい切れに壁開面に沿って割れるという特徴がある。

30

【0004】

また、石綿は引張内力と柔軟性に優れ、不燃性と耐摩耗性、耐熱性、耐薬品性、絶縁性などのさまざまな特性に優れる。

【0005】

さらに、石綿は採取及び加工において、非常に低廉であるという長所もある。

【0006】

したがって、石綿製品は建設及び建築資材、電気製品、家庭用品、医薬品などに使われたものであり、特に、自動車ブレーキライニング、クラッチ、及びガasketなどの自動車部品にも使われた。

【0007】

40

一方、石綿は建築資材として石綿スレート、石綿天井材、石綿仕切り、圧出成形セメント板などに活用されている。

【0008】

韓国でも過去セマウル運動の一環として農村の草葺の屋根を全て石綿スレート屋根に取り替えたことがある。

【0009】

しかしながら、石綿は世界保健機構 (WHO) 傘下国際癌研究所 (IARC) で指定した 1 急発癌物質で、呼吸を通じてその粉を飲めば 20 年から 40 年の潜伏期を経て肺癌や石綿肺、肋膜や胸膜に癌が生じる悪性中皮腫、または胸膜肥厚などを起こすことがある。

【0010】

50

特に、石綿は繊維形態に存在する場合、人体の健康に致命的である。したがって、石綿が人体に及ぼす否定的な影響を勘案して、2009年1月1日から<産業安全保健法>により石綿を0.1%以上含有する建築資材などの製品は製造、輸入、使用が禁止された。さらに、2011年以後、石綿を1%以上含有している全ての物質の取扱及び移動などは不法となった。

【0011】

現在、石綿類の鉱物は、上述したように、健康保健上の問題をもたらすので、廃棄物に発生される場合、必ず安全に処理しなければならない。

【0012】

特に、従来多くの所で使われていた廃スレートの場合、撤去などにより相当量がいまだに廃棄物に発生されている。

10

【0013】

石綿廃棄物の場合、大部分埋立処理されているが、前処理無しで埋め立てることは禁止されており、前処理作業の難しさ、高費用、埋立後にも環境汚染物質としての露出などの問題があるので、科学的で、安全で、かつ低費用で処理する技術が切実な実状である。

【0014】

一方、現在まで開発された石綿無害化処理方法のうち、化学的処理方法には石綿を含有した製品の表面を強酸で処理して繊維状構造を除去する方法、高温で加熱して熔融させる方法などがあるが、このような方法は石綿自体が持っている有害性に比べて前処理に使われる強酸が起す問題がより大きかったり、高温加熱によって相当に多いエネルギーがかかって処理費用が大幅増大したりするなどの問題があった。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】本発明と関連した従来技術には、大韓民国公開特許公報10-2012-0024103(2012年03月14日公開)(発明の名称：“鉱物炭酸化のための原料用蛇紋石の前処理方法”)がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

したがって、本発明は、上述した問題点を解決するためのものであって、建築資材に使われた廃スレートに含まれている石綿を経済的な方法により無害化するために、廃スレートの主成分である石灰石(方解石、以下、石灰石)など、Caを含む鉱物を常温で塩酸水溶液と反応させてこれらを完全に除去した後、オキサル酸を使用して濃縮された石綿を低温で熱処理することによって、簡単で、かつ経済的に廃スレートに含まれた石綿を99%以上無害化して人体に害を及ぼさないようにすることを目的とする。

30

【0017】

本発明が解決しようとする課題は、以上で言及した課題に制限されず、本発明の技術分野に属する通常の技術者であれば、以下の記載から言及されない更に他の課題に対しても明確に理解することができる。

40

【課題を解決するための手段】

【0018】

前記課題を解決するために、本発明の好ましい一実施形態に従う廃スレートの石綿無害化処理方法は、廃スレート粉末に塩酸水溶液を投入して廃スレート粉末内の石灰石などの成分を分解、除去して石綿を濃縮するステップ、及び前記濃縮された石綿とオキサル酸とを混合した後、低温熱処理するステップを含むことを特徴とする。

【0019】

ここで、前記塩酸水溶液は、濃度が1乃至35%のものが好ましく、前記廃スレート粉末と塩酸水溶液との混合比(g/cc)は5%塩酸水溶液基準に1:8~1:10のものが特に好ましい。

50

【 0 0 2 0 】

また、前記オキサル酸は、水道水、蒸留水、及び脱イオン水からなる群から選択される1種以上に希釈されるものが好ましい。

【 0 0 2 1 】

また、前記濃縮された石綿とオキサル酸との混合比 (g / c c) は、 0 . 8 : 0 . 5 ~ 1 のものが特に好ましい。

【 0 0 2 2 】

また、前記低温熱処理は 5 0 乃至 1 5 0 で遂行できる。

【 0 0 2 3 】

前記課題を解決するために、本発明の好ましい他の実施形態に従う廃スレートの石綿無害化処理方法は、石綿を含有する廃スレートを破碎及び粉碎するステップ、前記破碎及び粉碎された廃スレート粉末に塩酸水溶液を投入して石綿を濃縮するステップ、及び前記濃縮された石綿とオキサル酸とを混合した後、低温熱処理するステップを含むことを特徴とする。

10

【 0 0 2 4 】

ここで、前記廃スレートの破碎はジョークラッシャー (Jaw crusher) 及びコーンクラッシャー (Cone crusher) により遂行され、破碎された廃スレートの粉碎は微粉碎機 (Pulverizer) により遂行されることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

また、前記破碎及び粉碎された廃スレート粉末は 1 0 0 ~ 3 0 0 メッシュのサイズに形成されることが好ましい。

20

【 0 0 2 6 】

また、前記塩酸水溶液は、濃度が 1 乃至 3 5 % のものが好ましく、 5 乃至 1 0 % のものが最も好ましい。また、前記廃スレート粉末と塩酸水溶液との混合比 (g / c c) は 5 % 塩酸水溶液基準に 1 : 8 ~ 1 : 1 0 のものが好ましい。

【 0 0 2 7 】

また、前記オキサル酸は、水、蒸留水、及び脱イオン水からなる群から選択される1種以上に希釈され、前記濃縮された石綿とオキサル酸との混合比 (g / c c) は 0 . 8 : 0 . 5 ~ 1 のものが好ましい。

【 0 0 2 8 】

また、前記低温熱処理は 5 0 乃至 1 5 0 で遂行できる。

30

【 0 0 2 9 】

本発明の好ましい実施形態によれば、破碎及び粉碎された廃スレート粉末に塩酸水溶液を投入して石綿を濃縮し、この濃縮された石綿とオキサル酸とを混合した後、低温熱処理して得た石綿が再結晶化された菱面体または無定形 (amorphous) 形態のマグネシウムオキサレートを含む廃スレートの石綿無害化処理方法により得られる無害化した石綿が提供できる。

【 0 0 3 0 】

その他の実施形態の具体的な事項は詳細な説明及び添付図面に含まれている。

【 0 0 3 1 】

本発明の利点及び特徴、そしてそれらを達成する方法は、添付の図面と共に詳細に後述されている実施形態を参照すれば明確になる。しかしながら、本発明は以下に開示される実施形態に限定されるものでなく、互いに異なる多様な形態に具現され、単に本実施形態は本発明の開示が完全になるようにし、本発明が属する技術分野で通常の知識を有する者に発明の範疇を完全に知らせるために提供されるものであり、本発明は請求項の範疇により定義されるだけである。

40

【 0 0 3 2 】

明細書の全体に亘って同一参照符号は同一構成要素を指し示して、発明を構成する各構成要素のサイズ、位置、結合関係などは明細書の明確性のために誇張して記述されていることがある。また、本発明を説明するに当たって、関連した公知技術などが本発明の要旨を

50

曖昧にすることがあると判断される場合、それに関する詳細な説明は省略されることもある。

【発明の効果】

【0033】

本発明の好ましい実施形態によれば、廃スレートに含まれている石灰石を先に塩酸水溶液で前処理して石綿を濃縮した後、オキサル酸などの有機酸で処理すれば、石綿の繊維形態の構造が分解されて菱面体または無定形 (amorphous) 形態に再結晶化されるため、100以下の低温でも短時間に簡単で、かつ経済的な方法により石綿を99%以上無害化処理することができる。

【0034】

本発明の好ましい実施形態に従う方法によれば、大量処理が可能であるだけでなく、処理費用が低廉で、石綿の完全な無害化が可能であるので、環境汚染を防止できるだけでなく、中和反応を用いるので、アルカリ水による洗浄も必要でない。

【0035】

また、本発明に従う低温熱処理を用いた廃スレートの石綿無害化処理方法は、建築廃棄物である廃スレートに含まれている石綿の繊維構造を分解し、低温熱処理を通じて菱面体または無定形形態に再結晶化させることによって、石綿の有害性を99%以上除去し、有害な石綿を大量に処理することができる。

【0036】

したがって、人体に有害な石綿を無害化して環境汚染を事前に防止できるだけでなく、今後表れる各種環境規制に対しても能動的に対応することができる。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】本発明の好ましい実施形態に従う石灰石前処理を用いた廃スレートの石綿無害化処理方法の流れを示す順序図である。

【図2】本発明の好ましい実施形態に従う石灰石前処理を用いた廃スレートの石綿無害化処理の前後のX線回折分析結果を示すグラフであって、図2aは石灰石前処理を用いた廃スレートの石綿無害化処理前の廃スレートのX線回折グラフ、図2b及び2cは廃スレート粉末を5%塩酸水溶液を用いて処理後、残渣のX線回折グラフと電子顕微鏡分析写真である。

【図3】本発明の好ましい実施形態に従う石灰石前処理を用いた廃スレートの石綿無害化処理後のX線回折グラフと走査電子顕微鏡 (SEM) 写真であって、図3a及び3bは塩酸水溶液で処理した後、残渣をオキサル酸と共に熱処理したX線回折グラフと走査電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

【図4a】投入される塩酸水溶液の量が必要量より少なく投入されて反応が不十分な時に表れる現象であって、石綿とカルシウムオキサレート (ca-oxalate) を同時に示すX線回折グラフである。

【図4b】廃スレート粉末と塩酸水溶液との反応時間が不十分な時に表れるカルシウムオキサレート (ca-oxalate)、マグネシウムオキサレート、そして石綿を同時に示すX線回折グラフである。

【発明を実施するための形態】

【0038】

以下、添付した図面を参照して本発明の実施形態を詳細に説明する。

【0039】

図1は、本発明の好ましい実施形態に従う石灰石前処理を用いた廃スレートの石綿無害化処理方法の流れを示す順序図である。

【0040】

図1によれば、本発明の好ましい実施形態に従う廃スレートの石綿無害化処理方法は、石綿含有廃スレートを破碎及び粉碎するステップS100、前記破碎及び粉碎された廃スレート粉末に塩酸水溶液を投入するステップS200、及び濃縮された石綿と有機酸混合物

10

20

30

40

50

とを低温で熱処理するステップS300を含むことができる。

【0041】

この際、前記破碎及び粉碎された廃スレート粉末に塩酸水溶液を投入するステップS200では、石灰石などのカルシウムを含む成分が全て除去されて廃スレート粉末内の石綿が濃縮されることが好ましい。

【0042】

以下、前記各ステップに対して1つずつ順に説明する。

【0043】

石綿含有廃スレートを破碎及び粉碎するステップ

石綿含有廃スレートを破碎及び粉碎するステップS100は、選択的なステップであって、石綿が含まれた廃スレートを破碎及び粉碎するステップである。上述したように、廃スレートはさまざまな建築廃棄物の1つとして排出できる。

【0044】

参考に、廃スレートに含まれている繊維状石綿の含有量は、重量比(wt%)で10乃至15%位含まれている。

【0045】

ここで、廃棄物として排出される廃スレートが非常に細かく砕けた場合には、これら廃スレートを必ず破碎及び粉碎しなくてもよいが、廃スレートを破碎及び粉碎して100メッシュ(mesh)乃至300メッシュサイズの廃スレート粉末に形成されることが好ましい。

【0046】

廃スレートの破碎は、ジョークラッシャー(Jaw crusher)及びコーンクラッシャー(Cone crusher)により遂行されることができ、破碎された廃スレートの粉碎は微粉碎機(Pulverizer)により遂行できる。この際、前記破碎及び粉碎は環境問題を考慮して水中での処理が好ましい。当然、前記水中は水を含む流体を指し示していることを知るべきである。

【0047】

ここで、前記廃スレートは325メッシュ(43 μ m)未満に粉碎することもできるが、この水準まで粉碎できる装備を準備することが困難であるだけでなく、粉碎にかかる工程時間が莫大であるという点、及び破碎された石綿が粉塵の形態に外部に露出できるという点を考慮した時、前記廃スレートの粉碎は約70 μ m未満まで遂行されることは好ましくない。

【0048】

一方、前記廃スレートを0.5mmを超過するサイズに破碎する場合、後続反応で前記廃スレートに含まれた石灰石の効率的な除去に不利である。

【0049】

前記破碎及び粉碎された廃スレート粉末に塩酸水溶液を投入するステップ

前記破碎及び粉碎された廃スレート粉末に塩酸水溶液を投入するステップS200は、前記ステップS100で破碎及び粉碎された廃スレート粉末に塩酸水溶液を投入するステップである。但し、廃スレートに直ぐ塩酸を投入することもできることを知るべきである。

【0050】

まず、本ステップで、塩酸水溶液を投入する理由について説明する。

【0051】

本発明の発明者は、廃スレートに含まれた石綿を無害化する過程で、廃スレートの主成分である石灰石(CaCO_3)などを予め除去して完全に分離し出すことができれば、即ち石綿を濃縮させることができれば、石綿の無害化処理がより簡単な方法により、さらに容易に行なわれることができると期待した。

【0052】

具体的に、廃スレートには石灰石(CaCO_3)を含むCa成分、及び水分などが70乃至75%まで含まれているので、単純な物理化学的な方法により廃スレートを無害化処理する場合、純粋石綿のみを処理する場合に比べてエネルギー費用など、不必要に多い費用

10

20

30

40

50

がかかると推定された。

【 0 0 5 3 】

即ち、廃スレートには 1 0 乃至 1 5 % だけ石綿であり、残りの大部分は石灰石などであるので、廃スレートを溶融処理したり単純に酸処理したりする場合、大部分の費用は事実上、石灰石を処理することにかかる費用となる。

【 0 0 5 4 】

したがって、石灰石を塩酸水溶液で前処理して上述した 7 0 乃至 7 5 % の不必要な石灰石などの C a 成分を除去すれば、石綿を濃縮させることができ、このようにして濃縮された石綿は後続ステップでオキサル酸のような有機酸で大量処理できることと期待された。

【 0 0 5 5 】

また、以上の方法を採択すれば、石綿無害化にかかる費用が非常に低くなるので、経済性をも確保することができることと期待された。

【 0 0 5 6 】

したがって、上述したステップ S 1 0 0 で説明したように、廃スレートを破碎及び粉碎する前処理により廃スレート粉末で形成し、ここに塩酸水溶液を投入するステップを提案するようになった。

【 0 0 5 7 】

この際、投入される塩酸水溶液の濃度は 1 乃至 3 5 % のものが好ましく、特に 5 乃至 1 0 % のものが好ましい。

【 0 0 5 8 】

前記塩酸水溶液の濃度が 1 % 未満であれば、廃スレート粉末に含まれた石灰石の除去効率が不十分になり、前記塩酸水溶液の濃度が 3 5 % を超過すれば、反応に参加しなくて残った塩酸水溶液の量が多く、固体と液体との比率が低くて混合時に問題が発生することがある。

【 0 0 5 9 】

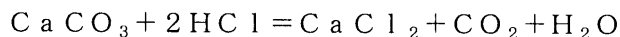
本ステップ S 2 0 0 で発生する化学反応は、次の通りである。

【 0 0 6 0 】

廃スレート粉末を塩酸水溶液と反応させれば、石灰石などの C a を含む成分が除去される。ここで、廃スレート粉末には略石灰石と C 2 S、C 3 S など、セメント鉱物類が 3 5 %、S i O 2 が 1 5 %、石綿が 1 2 ~ 1 5 % 位、石膏が 3 % 位含まれている。ここで、塩酸水溶液と石灰石とが反応すれば、C O 2 ガスが発生しながら次の < 化学式 1 > に従う反応により C a C l 2 が生成される。

【 0 0 6 1 】

【 化 1 】



【 0 0 6 2 】

反応結果物は、遠心分離器などを用いて固体と液体とを容易に分離することができる。

【 0 0 6 3 】

ここで、液体は大部分 C a C l 2 水溶液であり、固体部分には石綿と S i O 2 が主成分を成しており、出発物質の約 6 0 乃至 7 0 w t % が除去され、約 3 0 乃至 4 0 w t % だけ残留している。

【 0 0 6 4 】

この際、残留物または残渣の成分を調べた結果、石綿が 5 0 乃至 5 5 %、S i O 2 が 4 0 乃至 4 5 % 位であった。

【 0 0 6 5 】

当然、前記 S i O 2 は後続する石綿無害化処理ステップで反応に参加しないことはよく知ることができる。

【 0 0 6 6 】

10

20

30

40

50

本ステップS 2 0 0 は常温常圧で進行されることが好ましい。

【 0 0 6 7 】

また、本ステップS 2 0 0 は、2 0 分乃至1 時間位進行されることが好ましい。本ステップS 2 0 0 が2 0 分未満に進行されれば、廃スレート粉末に含まれた石灰石の除去が不十分になり、1 時間を超過して進行する場合、処理にかかる時間費用が増大して不利になる。

【 0 0 6 8 】

一方、塩酸水溶液(5 % 基準) と廃スレート粉末とは、塩酸水溶液4 0 乃至4 5 c c に対し、廃スレート粉末5 g の割合で混合されることが最も好ましい。

【 0 0 6 9 】

本ステップS 2 0 0 では、廃スレート粉末内の石灰石などが9 9 % 以上完全に除去され、後続ステップで、廃スレート粉末内の石綿の無害化をより容易に遂行できるようになる。

【 0 0 7 0 】

この際、最終的に濃縮された石綿内の石綿含有量は5 0 乃至5 5 % 内外であり、残りの大部分はS i O₂ であり、その他、A l₂ O₃ とF e₂ O₃ とからなっている。

【 0 0 7 1 】

濃縮された石綿と有機酸混合物とを低温で熱処理するステップ

濃縮された石綿と有機酸混合物とを低温で熱処理するステップS 3 0 0 は、前記ステップS 2 0 0 で濃縮された石綿に有機酸を混合した混合物を低温で熱処理するステップである。

【 0 0 7 2 】

この際、前記有機酸は、反応性が高く、熔融点が低くて後続する低温熱処理ステップでキレート反応を容易に誘導できる有機酸であれば制限されない。

【 0 0 7 3 】

前記有機酸の具体的な例は、オキサル酸(C₂ H₂ O₄)、シトル酸、グリコール酸、グリコールレート、エーテル、ポリグリコール酸、エステル、E D T A、及びクロロアセト酸からなる群から選択される1 種以上の酸を含む有機酸になることができる。この中、最も好ましい有機酸にはオキサル酸を挙げることができる。

【 0 0 7 4 】

ここで、前記濃縮された石綿と前記有機酸とを反応させる時、前記有機酸は乾燥状態(d r y condition) で使われることもできるが、好ましくは、水、蒸留水、及び脱イオン水からなる群から選択される1 種以上に希釈されて使われることができる。

【 0 0 7 5 】

即ち、乾燥状態の有機酸を使用する場合、濃縮された石綿との混合が均一に進行されない可能性が高いが、水、蒸留水、または脱イオン水に有機酸を溶解させて使用すれば、濃縮された石綿と均一に混合されることができ、したがって、濃縮石綿と有機酸との反応が効果的に進行できる。

【 0 0 7 6 】

また、濃縮石綿と有機酸、好ましくはオキサル酸は0 . 8 : 0 . 5 ~ 1 の比率(g / c c) で混合できる。前記比率以下に混合される場合、石綿の完全な無害化を期待できなく、前記比率を超過して混合される場合、工程反対比過度な量の有機酸を消耗するようになって、経済的な面で不利になる。

【 0 0 7 7 】

次に、低温熱処理は5 0 乃至1 5 0 で4 0 乃至1 2 0 分間遂行できる。しかしながら、前記低温熱処理温度が5 0 以下の場合には、反応が非常に遅く、濃縮された石綿が菱面体または無定形形態に再結晶化されないことがあり、1 5 0 を超過する場合には、加熱のために過量のエネルギーが消費されるので、経済的な面で不利になる。

【 0 0 7 8 】

以下、濃縮石綿と有機酸とを反応させた後、低温熱処理する場合に対し、有機酸のうちのオキサル酸(C₂ H₂ O₄) を例に挙げて、より具体的に説明する。

10

20

30

40

50

【0079】

有機酸としてオキサル酸を使用する場合、下記<化学式2>のような反応が表れ、低温熱処理温度で濃縮石綿 ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) は、オキサル酸と反応してマグネシウムオキサレート (MgC_2O_4) が形成されるキレート反応が発生し、マグネシウムオキサレートが形成されながら二酸化珪素 (SiO_2) と水を発生させる一種の中和反応が進行される。

【0080】

この際、形成されたマグネシウムオキサレートはその形態が六面体構造を有する四角柱形態、即ち菱面体または無定形形態を表し、これは人体に致命的な繊維形態に形成された石綿とは全く相異なる。

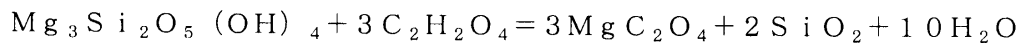
10

【0081】

したがって、石綿は無害化したと見なすことができる。

【0082】

【化2】



【0083】

したがって、本発明の好ましい実施形態によれば、廃スレートに塩酸水溶液を投入して石綿を濃縮し、この濃縮された石綿と有機酸とを混合した後、低温熱処理して、再結晶化した菱面体または無定形形態のマグネシウムオキサレートを得ることによって、石綿が99%以上无害化したことを確認することができる。

20

【0084】

実施例

廃スレート粉末5gと5%塩酸水溶液42ccを1時間の間徐々に CO_2 を発生させながら反応させた。反応後のpHは2.5であった。

【0085】

以後、遠心分離器を使用して固体と液体とを分離させて回収し、この中、回収した固体部分を90%乾燥器で約24時間の間乾燥させた。

【0086】

以後、XRD及び電子顕微鏡(SEM)でこれらの相(phase)分析を遂行した結果、白石綿[chrysotile、 $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$]と SiO_2 のみ確認された(図2a、図2b、及び図2c参照)。

30

【0087】

ここで、回収した固体部分は1.54gで、出発物質の30%であった。化学分析結果から計算した結果、白石綿が全体の約60%、即ち0.9gを占めて、 SiO_2 が約40%として0.6gを占めた。

【0088】

回収した固体部分1.54gと10%オキサル酸($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$)水溶液12ccを混合し、100℃で3時間反応させた後、またXRDとSEMで分析した。

40

【0089】

最終反応生成物で無定形(amorphous)形態のマグネシウムオキサレートと SiO_2 のみ観察され、繊維形態の石綿は全く観察されなかった。

【0090】

したがって、人体に有害な石綿を含んでいた廃スレートは99%以上完全に无害化したことと確認された(図3a及び図3b参照)。

【0091】

比較例1：塩酸水溶液の量

廃スレート粉末5gと5%塩酸水溶液30ccを0.5時間の間徐々に CO_2 を発生させながら反応させた。反応後のpHは5.7であった。

50

【0092】

以後、遠心分離器を使用して固体と液体とを分離させて回収し、この中、回収した固体部分を90℃乾燥器で約24時間の間乾燥させた。

【0093】

以後、XRD及び電子顕微鏡(SEM)でこれらの相分析を遂行した結果、白石綿[chrysotile、 $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$]と、 SiO_2 、 $CaCO_3$ が確認された。

【0094】

ここで、回収した固体部分は2.32gであった。回収した固体部分2.32gと10%オキサリ酸($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$)水溶液12ccを混合し、100℃で3時間反応させた後、またXRDとSEMで分析した。

10

【0095】

しかしながら、最終反応生成物で菱面体カルシウムオキサレートと白石綿、そして SiO_2 が観察されたので、石綿は部分的のみに無害化された(図4a参照)。

【0096】

比較例2：反応時間

廃スレート粉末5gと5%塩酸水溶液42ccを10分間 CO_2 を発生させながら反応させた。反応後のpHは4.3であった。

【0097】

以後、遠心分離器を使用して固体と液体とを分離させて回収し、この中、回収した固体部分を90℃乾燥器で約24時間の間乾燥させた。

20

【0098】

以後、XRD及び電子顕微鏡(SEM)でこれらの相分析を遂行した結果、白石綿[chrysotile、 $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$]と、 SiO_2 、 $CaCO_3$ が確認された。

【0099】

ここで、回収した固体部分は1.8gであった。回収した固体部分1.8gと10%オキサリ酸($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$)水溶液12ccを混合し、100℃で3時間反応させた後、またXRDとSEMで分析した。

【0100】

最終反応生成物にはマグネシウム及びカルシウムオキサレートと白石綿、そして SiO_2 が観察されたので、石綿は完全に無害化されなかった(図4b参照)。

30

【0101】

比較例3：オキサリ酸の量

廃スレート粉末5gと5%塩酸水溶液42ccを1時間の間徐々に CO_2 を発生させながら反応させた。反応後のpHは2.5であった。

【0102】

以後、遠心分離器を使用して固体と液体とを分離させて回収し、この中、回収した固体部分を90℃乾燥器で約24時間の間乾燥させた。

【0103】

以後、XRD及び電子顕微鏡(SEM)でこれらの相分析を遂行した結果、白石綿[chrysotile、 $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$]と SiO_2 のみ確認された。

40

【0104】

ここで、回収した固体部分は1.5gであった。化学分析結果から計算した結果、白石綿が全体の約60%、即ち0.9gを占めて、 SiO_2 が40%として0.6gを占めた。

【0105】

回収した固体部分1.5gと10%オキサリ酸($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$)水溶液9ccを混合し、100℃で3時間反応させた後、またXRDとSEMで分析した。

【0106】

最終反応生成物で菱面体のマグネシウムオキサレートと SiO_2 、そして人体に有害な石綿が微量観察された。

【0107】

50

したがって、廃スレート内の石綿は完全に無害化されないことを確認することができた。

【0108】

変形例：硫酸処理

廃スレート粉末 5 g と 5 % 硫酸水溶液 40 c c を 1 時間の間徐々に CO_2 を発生させながら反応させた。反応後の pH は 2 . 2 であった。

【0109】

以後、遠心分離器を使用して固体と液体とを分離させて回収し、この中、回収した固体部分を 90 乾燥器で約 2 4 時間の間乾燥させた。

【0110】

この際、回収した固体部分の回収量は 4 . 9 g であった。

10

【0111】

以後、X R D 及び電子顕微鏡 (S E M) でこれらの相分析を遂行し、分析結果、白石綿 [chrysotile、 $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$]、 SiO_2 、そして多量の石膏 (CaSO_4) が確認された。

【0112】

しかしながら、石膏と白石綿とを分離させてオキサル酸と反応させることができないので、硫酸による廃スレートの無害化処理は無意味であることが分かる。

【0113】

次に、<表 1 > は前記実施形態、及び比較例 1 乃至 3 と、変形例において廃スレートの粉末の量 (g)、塩酸水溶液 (5 % 水溶液) の量 (c c)、オキサル酸の量 (c c)、低温熱処理温度 ()、及び低温熱処理時間を表で整理して表したものである。

20

【0114】

【表 1】

	廃スレート 粉末 (g)	塩酸水溶液 (c c)	前処理 (分)	回収固体 (g)	オキサル酸 (c c)	熱処理温度 (°C)	熱処理時間 (時間)
実施例	5	42	60	1.54	12	100	3
比較例 1	5	30	60	2.32	12	100	3
比較例 2	5	42	10	1.8	12	100	3
比較例 3	5	42	60	1.5	9	100	3
変形例	5	硫酸 : 40cc	60	4.9	-	-	-

30

【0115】

以上のように限定された実施形態と図面により本発明を説明したが、本発明は上記の実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術分野に属する通常の技術者であれば、以上の記載から多様な修正及び変形が可能であることが分かる。したがって、本発明の思想は以上の記載に含まれた実施形態に限定されて定まってはならず、後述する特許請求範囲のみにより把握されなければならない、特許請求範囲と均等であるか、または等価的な変形は全て本発明の思想の範疇に属するということができる。

【符号の説明】

40

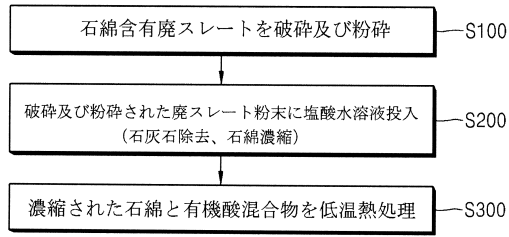
【0116】

S 1 0 0 石綿含有廃スレートを破碎及び粉碎するステップ

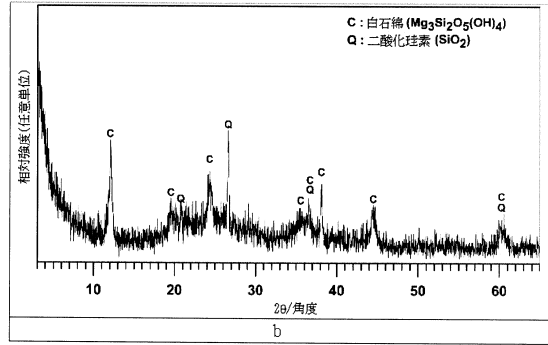
S 2 0 0 前記粉碎された廃スレート粉末に塩酸水溶液を投入するステップ

S 3 0 0 濃縮された石綿と有機酸混合物を低温で熱処理するステップ

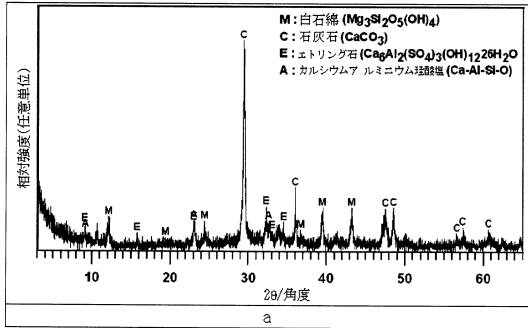
【図1】



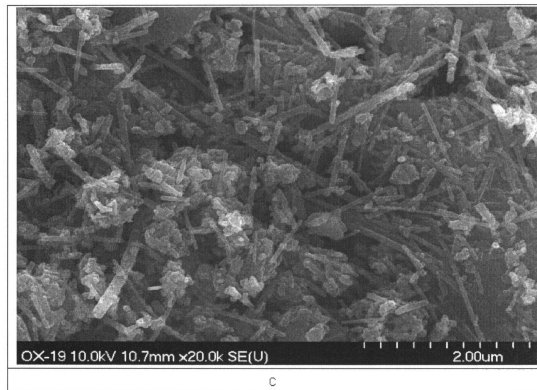
【図2b】



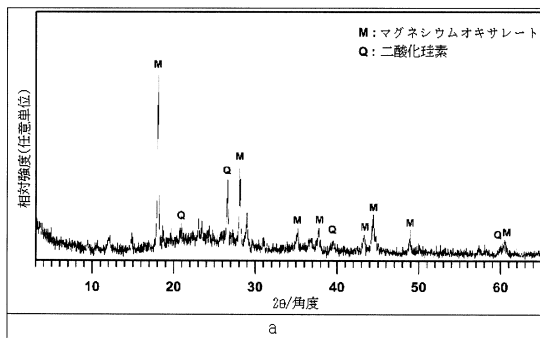
【図2a】



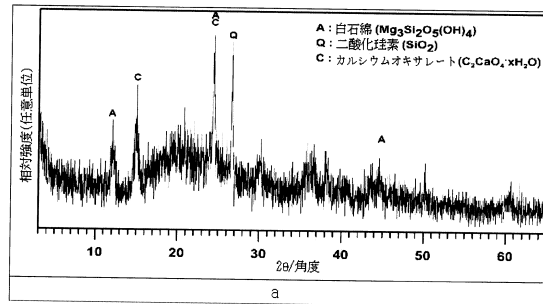
【図2c】



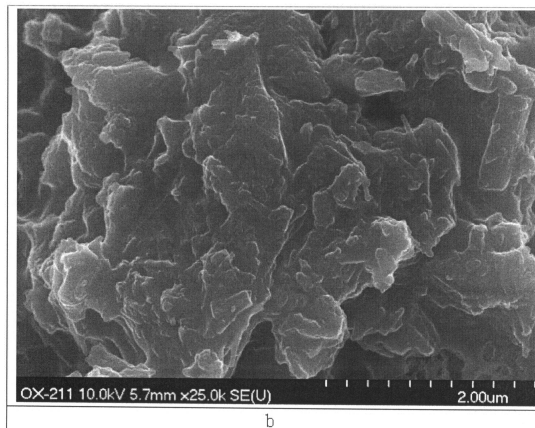
【図3a】



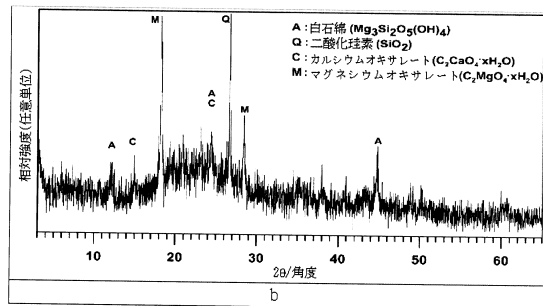
【図4a】



【図3b】



【図4b】



フロントページの続き

- (72)発明者 キュン - サン ソン
大韓民国 302 - 831 デジョン ソ - グ ダンサン - ノ 133
- (72)発明者 ミュン - キュ イ
大韓民国 305 - 744 デジョン ユソン - グ バウル1 - ノ 35 ナンバー405 - 1303
- (72)発明者 ソ - チュン チャ
大韓民国 138 - 751 ソウル ソンパ - グ ソンパ - デノ 32 - イル 15 ナンバー101 - 1306
- (72)発明者 ハワンチュ チョ
大韓民国 305 - 804 デジョン ユソン - グ シソン - ノ 61ボン - イル 68 ナンバー303
- (72)発明者 チュン - ハワンバン
大韓民国 305 - 756 デジョン ユソン - グ グユン - ノ 16 ナンバー112 - 1005
- (72)発明者 キョン - ウォン リュ
大韓民国 305 - 365 デジョン ユソン - グ ハンハナム - ノ 10 ナンバー210 - 1604

合議体

審判長 大橋 賢一
審判官 後藤 政博
審判官 永田 史泰

- (56)参考文献 特開2007 - 222698 (JP, A)
特開2011 - 72917 (JP, A)
特開2008 - 246445 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B09B 1/00 - 5/00
A62D 3/30