

アスベストを含む廃建材の無害化とセメント製品への適用

橋本 忍・武田はやみ・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

Detoxification of Asbestos-Containing Building Material Waste and Its Application to Cement Product

Shinobu HASHIMOTO, Hayami TAKEDA, Atsushi OKUDA,* Akira KAMBAYASHI, 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 phase-contrast microscope analysis based on the JIS A 1481: 2006, chrysotile in the asbestos-containing building material waste was not detected after heating at 800°C for over 2 h. The asbestos-cement which was ground to below 180 μm after heating asbestos-containing building material waste at 800°C for 3 h was added into OPC to fabricate secondary cement product. When 50 mass% of the asbestos-cement was added to OPC, the compressive strength of the secondary cement product after 7 days was 32 MPa. Further chrysotile was not detected in the secondary cement product using phase contrast microscope analysis.

[Received November 21, 2006; Accepted February 15, 2007]

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

1. 緒 言

アスベストは、1975年以前に竣工した一部の建物に吹き付けられたクロシドライトやアモサイトを除いて、ほぼクリソタイルが使用されてきた。またこのクリソタイルの大半が建材として使用された¹⁾。飛散性の高い吹き付けアスベストは、厚生省(現:厚生労働省)が示した「建築・解体工事に伴うアスベスト廃棄物に関する技術指針」で明記されているように、十分な強度を有するビニール袋で厳重に2重梱包され、管理型最終処分場で埋め立て処分されている。現在、環境省では、その中間処理として1500°C以上の熔融処理を推奨している。一方、アスベストを含んだ建材廃棄物は、解体作業は吹き付けアスベストと同様に「防護服・マスク着用」に「手ばらし」で行う(厚生労働省制定:石綿則)。しかし排出された廃棄物は、アスベストがセメントで固定されていて飛散の恐れがなく安全であるという理由から、一般の廃棄物処分場での埋め立て処理が可能となっている。しかし現実には、アスベストを含んだ廃建材などを埋め立てると、将来にわたってその土地が使用できなくなるため、処分場が受け入れを拒否するなどの問題が生じ始めている。それゆえ、アスベストを含んだ廃棄物の無害化が緊急の課題となっている。現在、このセメントで固定された非飛散性のアスベストを含んだ廃建材も熔融処理の対象である。

著者らは、以上のようなアスベストを含んだ廃建材の問題を解決するために、その無害化処理法として一般的な加熱熔融法とは異なる新規な「低温加熱粉碎法」^{2)~5)}を提唱している。それは、クリソタイルやそれを含んだ廃建材をクリソタイルが脱水を起こして変質を開始する低温から熔融までには至らない温度で加熱し、それに続いて粉碎処理を施すことで、物質的にも形態的にもクリソタイルとは異なるものとし無害化を図ろうという試みである。

本研究では、アスベストを含んだ廃建材の無害化に止まら

ず、それを再びポルトランドセメントに混合した2次セメント製品の作製を試みる。アスベストを含んだ廃建材を2次セメント製品として再生利用しようとした試みは今までも行われた事例⁶⁾はあるが、最も重要な2次セメント製品中のクリソタイルの有無は詳しく調べられておらず、また実際の使用を想定した機械的強度特性までは明らかにされていない。そこで「低温加熱粉碎法」に基づいて処理されたアスベストを含んだ廃建材から2次セメント製品を作製し、その圧縮強度特性を明らかにすると同時に、その2次セメント製品中のクリソタイルの有無を再確認することで、現状の法規を遵守した無害化再生利用の可能性を探る。

2. 実験方法

アスベストを含んだ廃建材を無害化実験用に入手した。これはかつてのアスベストを含んだ建材製品に対する規格 JIS A 5423 に適合した、クリソタイルを10~20質量%含んだ厚さ5 mmのセメント建材である。これを800°Cで1~3 h加熱した。加熱後の試料をXRD装置により分析し、セメント内における結晶相としてのクリソタイルの有無を評価した。更にXRD分析では検出できない微量のクリソタイルの検出のために、JIS A 1481: 2006に準拠した位相差顕微鏡を用いた分散染色法による評価を行った。その詳しい方法は、前報⁴⁾を参照されたい。

加熱処理後、位相差顕微鏡を用いた分散染色法による評価でクリソタイルが検出されなくなった廃建材を、粉碎してふるいにより粒径を180 μm以下にした。本論ではこれを以後「アスベストセメント」と呼ぶことにする。アスベストセメントと普通ポルトランドセメント(OPC)を所定比に混ぜ合わせて2次セメントとし、その2次セメントに対する水比を15質量%の一定に保って水を加えて混合した。その混合試料を直径15 mmの金型枠に入れ、約60 MPaの圧力を印加して高さ約30 mmの円

柱状成形体とした。その成形体を7d及び28d養生した後の2次セメント硬化体に対する圧縮強度試験を行った。走査型電子顕微鏡 (SEM) により2次セメント硬化体の破断面の微細組織観察を行った。更に、2次セメント硬化体のXRD分析による結晶相の同定及び位相差顕微鏡を用いた分散染色法によるクリソタイルの有無の評価を行った。

3. 結果と考察

3.1 アスベストを含んだ廃建材の無害化

クリソタイルを単独で加熱した後のXRD分析から、クリソタイルは600°C以上に加熱すると脱水して非晶質化し、引き続いてフォスフェライト (Mg_2SiO_4) が結晶化するという特性を有する¹⁾。しかし、JIS A 1481: 2006に準拠した位相差顕微鏡を用いた分散染色法による評価では、クリソタイルが完全に消失したと判断される加熱条件としては1000°Cで3hであった⁴⁾。一方、アスベストを含んだ廃建材の場合、セメントの共存によりクリソタイルの変質 (消失) 反応は促進されるとみられる。何故なら600°Cでの保持時間がクリソタイル単独の場合には3h必要であった¹⁾のだが、アスベストを含んだ廃建材の場合、2hの加熱によりXRD分析からはクリソタイルは検出されなくなった³⁾からである。そこで、加熱したアスベストを含んだ廃建材に対して位相差顕微鏡を用いた分散染色法を行う場合、セメント中のクリソタイルは、1000°Cよりも低温の加熱処理で変質 (消失) 反応が完了すると考えられたので、800°Cによる加熱処理を行った。図1は、アスベストを含んだ廃建材を800°Cで加熱した場合の、加熱時間に対する建材中の結晶相の変化をXRD分析により調べた結果である。比較のために未処理の廃建材の結果も示した。未処理の廃建材から検出されたクリソタイルのピークは、800°Cで1h加熱した場合には検出されなくなった。更に3h加熱された場合においても同様で、クリソタイルは検出されなかった。図2に、未加熱のアスベストを含んだ廃建材の破断面、及びクリソタイルが検出されなくなった800°Cで3h加熱した廃建材の破断面の組織観察写真を示す。未加熱の廃建材の破断面には、クリソタイルとみられる径が1~2 μm の針状粒子が無数に観察された。これは、アスベストを含んだ廃建材を破断すれば、クリソタイルが容易にむき出しになることの危険性を示唆するものである。一方800°Cで3h熱処理された廃建材の破断面からも、同じ無数の針状粒子が観察されたが、一本一本の針状粒子は細くなり、長さも短くなる傾向がみられた。形態の上からも熱的に変質を受けていることを示唆する組織変化であった。図1のXRD分析からは、クリソタイルから変成して析出するフォスフェライトの結晶を検出することはできなかった。一方で、この加熱処理の後、強度は小さいが未同定の回折線が多数検出されたので、針状の形骸を保ったまま新たな結晶が形成されたか、仮に針状粒子がフォスフェライトに変化していたとしても、その結晶性は低いとみられた。

XRD分析では検出されないクリソタイルが、JIS A 1481: 2006に基づく位相差顕微鏡を用いた分散染色法では検出される可能性がある⁴⁾ので、アスベストを含んだ廃建材を800°Cで加熱した場合の、加熱時間に対するクリソタイルの有無をこのJIS法により評価した。このJIS法では、針状粒子とはアスペクト比 (長さ/幅) が3以上のものを指し、計数した3000粒子中、4繊維状粒子以上 (実質0.1質量%) アスベストが含まれれば「アスベスト含有品」とする、と規定している。2006年9月に国 (厚生労働省) は、アスベストの含有量をすべての工業製品に対して0.1質量%以下とする規制を「新石綿則」として法律

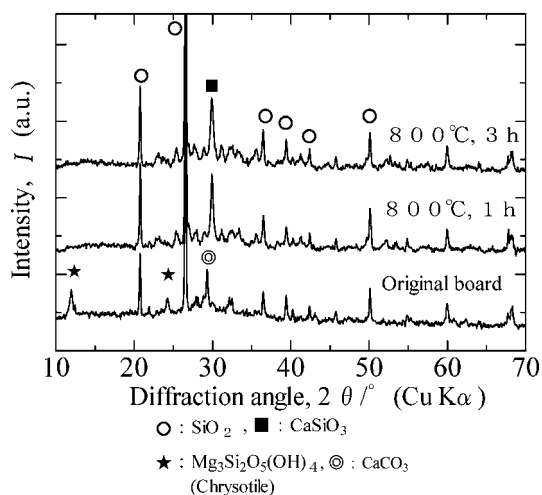


Fig. 1. XRD patterns of asbestos-containing building material waste with and without heating at 800°C for 1 and 3 h.

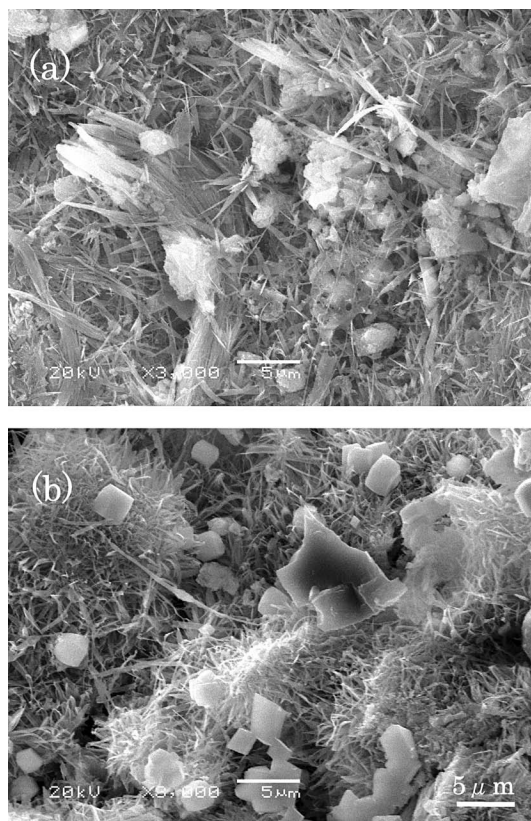


Fig. 2. SEM photographs of asbestos-containing building material waste before (a) and after heating at 800°C for 3 h (b).

化した。現在その判定評価にはこのJIS法が有効とされ適用されている。800°Cで加熱した廃建材のJIS法による評価結果を表1に示す。結果から2h以上の加熱においてアスベストは含まれない、とすることができた。しかしながらアスベストを含んだ廃建材を十分に加熱し、含まれるクリソタイルの無害化を完全に行わせるために、本研究における以後の実験においては、800°Cにおける加熱時間は3hとした。

Table 1. Counts of Fiber Chrysotile Particles in Asbestos-containing Building Material Waste with Heating at 800°C for 1, 2 and 3 h. (This Counting Performed by Phase Contrast Microscope in Reference to JIS A 1481: 2006)

Temperature(°C)– Keeping time (h)	Slide 1		Slide 2		Slide 3		Total	
	chrysotile	Whohe Number	Chrysotile	Whohe Number	Chrysotile	Whohe Number	Chrysotile	Whohe Number
800–1	4	1000	0	1000	2	1000	6	3000
800–2	1	1000	0	1000	1	1000	2	3000
800–3	0	1000	0	1000	0	1000	0	3000

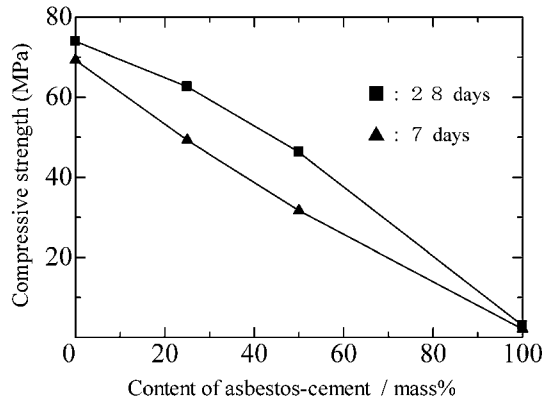


Fig. 3. Compressive strength of the secondary cement products with various ratios of asbestos-cement after 7 and 28 days.

3.2 アスベストセメントの2次セメント製品への適用とその機械的特性

アスベストを含んだ廃建材を800°Cで3h加熱して無害化し、さらに粉砕して粒径を180 μm以下としたアスベストセメントとOPCを所定比に混合して成形後養生し、2次セメント硬化体を作製した。図3は、アスベストセメントの混合量と、7d及び28d養生後の圧縮強度の変化を示す。28d養生後の圧縮強度の方が7d養生後の圧縮強度よりも、すべてのアスベストセメントの混合条件において大きくなった。そして、アスベストセメントの混合量が増加するに伴い、圧縮強度は低下する傾向を示した。OPCのみの場合、7d養生後の圧縮強度は70 MPaあったが、アスベストセメントを50質量%混合した場合、その値は32 MPaとなり、圧縮強度はおよそ半分弱の大きさに低下することが分かった。

図4に、28d養生後のアスベストセメントの混合量に対する2次セメント硬化体の粉末XRD分析結果を示す。更に図5には、28d養生後のOPCのみから作製された硬化体、アスベストセメントを50質量%混合した2次セメント硬化体、及びアスベストセメントのみから再び2次セメントを作製した硬化体の破断面の微細組織観察結果を示す。図5の結果から、いずれの混合条件で作製した硬化体からも長さ数μm、最大5μm、幅0.5~1μmの針状の粒子が多数観察された。この針状粒子は図4のXRD分析の結果からも検出されているように、通常セメント硬化時に生成する針状組織の一つであるエトリンガイト(C₃A·3CaSO₄·32H₂O)とみられた⁷⁾。しかしながら図2と比較して、クリソタイルを含んだ廃建材の微細組織と類似した針状粒子の形態であり、クリソタイルの針状粒子であることも疑われた。そこで最後に、この針状粒子がクリソタイルではないことを明らかにするために、再度この2次セメント硬化体対

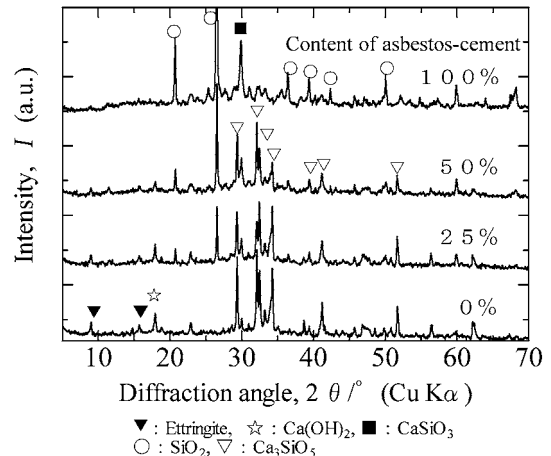


Fig. 4. XRD patterns of the secondary cement products with various ratios of asbestos-cement after 28 days.

する位相差顕微鏡を用いた分散染色法によるクリソタイルの有無の評価を行った。図6に、28d養生後のOPCのみから作製された硬化体、アスベストセメントを50質量%混合した硬化体、及びアスベストセメントのみから作製した硬化体の結果を示す。通常、位相差顕微鏡を用いた分散染色法では、クリソタイルの繊維状粒子は青紫色に染色される⁴⁾が、アスベストセメントを50質量%混合した硬化体、及びその100%から作製された硬化体からもアスペクト比が3以上の繊維状の青紫色を呈する粒子は観察されなかった(JIS A 1481: 2006規格に則っても計数値は0であった)。ただし観察した硬化体において、塊状に青紫色を呈する粒子がところどころに観察された。これは図6の(a)で示された、原料からクリソタイルを全く含まないポルトランドセメントのみから作製された硬化体からも観察されたので、この青紫色に呈する塊状粒子はクリソタイルとは異なる物質と推定された。現在までのところ、この青紫色を呈する塊状粒子が、セメント硬化体成分中の何かは明らかにされていない。

以上の結果から、アスベストセメントを混合して2次セメント硬化体を作製した場合、その混合量に関係なくクリソタイル粒子は検出されなかった。したがって2次セメント硬化体中にはアスベストは含まれておらず、現行の法規に準拠してアスベストの含有においては2次セメント製品として問題がないことが明らかとなった。

4. 総括

位相差顕微鏡を用いた分散染色法により評価した結果、アスベストを含んだ廃建材を800°Cで2h以上加熱することで、そ

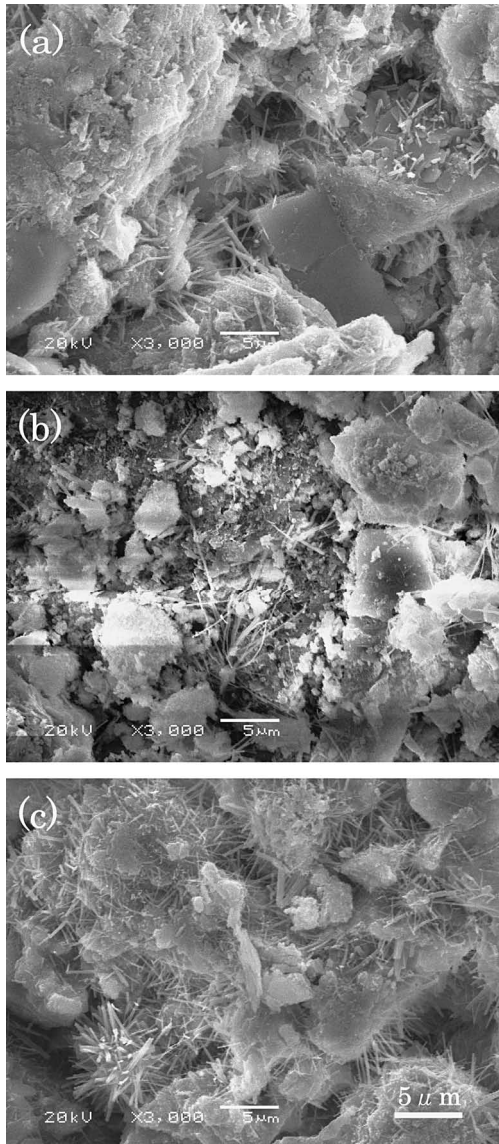


Fig. 5. SEM photographs of cross sections of the secondary cement products with 0% (OPC: 100%) (a), 50% (b) and 100% of asbestos-cement (c) after 28 days.

の建材中のクリソタイルは検出されなくなった。アスベストを含んだ廃建材を800°Cで3h加熱後に粉碎して180 μm以下の粉末とし、それをOPCに50質量%混合することで2次セメント硬化体を作製した場合、7d養生後の硬化体の圧縮強度は32 MPaであった。また、その2次セメント硬化体中にはクリソタイルは含まれないことが明らかとなった。

付記 本研究は、「財団法人トステム建材産業振興財団」より研究助成を受けて行われたものである。

References

- 1) Hashimoto, S., *Ceramics Japan*, Vol. 41, pp. 840–842 (2006) [in Japanese].
- 2) Hashimoto, S. and Ymaguchi, A., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 113, pp. 312–316 (2005) [in Japanese].

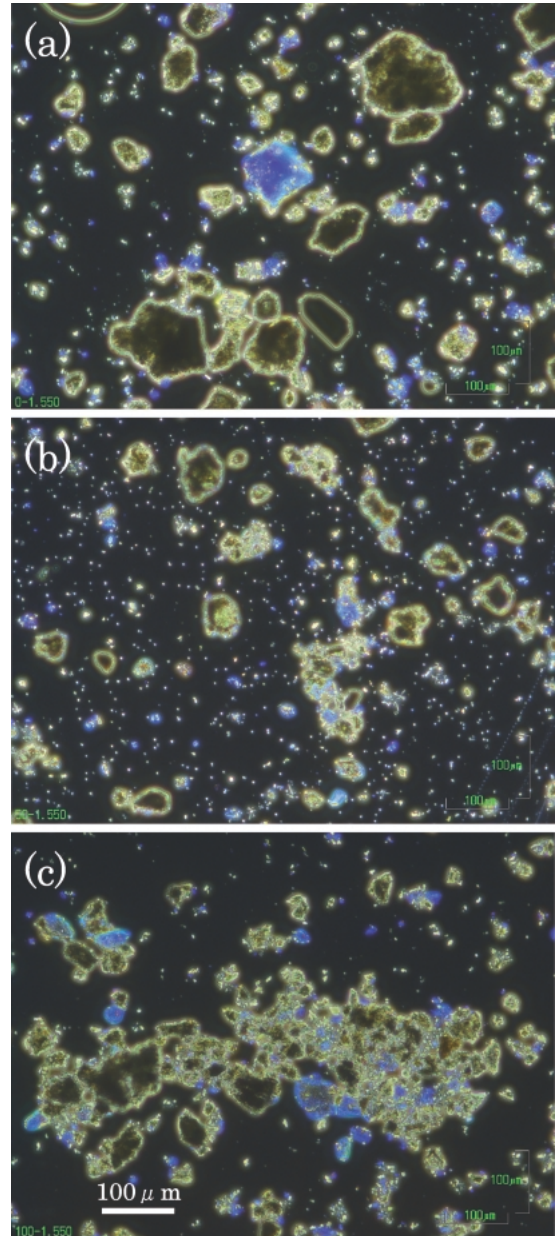


Fig. 6. Phase-contrast micrographs of the secondary cement products with 0% (OPC: 100%) (a), 50% (b) and 100% of asbestos-cement (c) after 28 days.

- 3) Hashimoto, S., Yamaguchi, A., Honda, S., Awaji, H. and Fukuda, K., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 113, pp. 804–807 (2005) [in Japanese].
- 4) Hashimoto, S., Okuda, A., Kambayashi, A., Honda, S., Awaji, H. and Fukuda, K., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 114, pp. 716–718 (2006) [in Japanese].
- 5) Hashimoto, S., Okuda, A., Kambayashi, A., Honda, S., Awaji, H. and Fukuda, K., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 114, pp. 1150–1154 (2006) [in Japanese].
- 6) Maejima, S., Hisazumi, Y. and Suzuki, S., Tokukai Hei 5-293457 [in Japanese].
- 7) Arai, Y., “Semento no Zairyo Kagaku,” 2ed ed., Ed. by Sakuma Y., Dainippon Tosho (1991) pp. 131–137.