

低温過熱蒸気によるアスベスト無害化・再資源化に関する研究開発 その3 処理物の透過型電子顕微鏡による評価とセメント原料化

澤田 晃也*¹三浦 勇雄*¹ 半田 雅俊*²

概 要

アスベスト含有建材の無害化処理物にアスベスト繊維が存在しないことを確認する手段として、これまでは JIS A 1481 (2008) に則り、X線回折と位相差顕微鏡による分散染色法にて行われてきた。しかし、環境省より無害化処理認定においては検定感度を高めるために透過型電子顕微鏡 (TEM) で確認することが通知された。

本報告では、950°Cの過熱蒸気雰囲気下で処理した建材を TEM にて非石綿化を確認した結果と、処理物を原料としたセメントを製造しセメント原料としての適合性を確認した結果について述べる。以下、本開発で得られた成果の概要を記す。

- (1) 過熱蒸気によるアスベストの無害化機構を科学的に立証した。
- (2) アスベスト含有建材の無害化処理に最適な処理温度、処理時間を基礎実験により決定した。
- (3) アスベスト含有建材を大量処理するために開発した大型装置を用いて、上記の最適条件に基づいた無害化処理を実施し、アスベスト含有建材を大量に処理できることを確認した。
- (4) アスベスト無害化物を用いたセメントを製造し、JIS に基づいた強度試験などによりセメント材料として問題がないことを確認した。

Development and Research of the Equipment for Conversion to Harmless Substances and Recycle of Asbestos with Superheated Steam Part 3 An evaluation with the TEM of the processing material and the cement raw materials

Kouya SAWADA*¹Isao MIURA*¹Masatoshi HANDA*²

As means to confirm that there was not asbestos fiber to a detoxification disposal of construction materials containing asbestos, it has been performed by X-ray diffraction and the dispersion staining using the phase contrast microscope until now in conformity with JIS A 1481 (2008). However, it was notified that we confirmed it with a transmission electron microscope (TEM) to raise official approval sensitivity from Ministry of the Environment.

In this report, We describe the result that the non-asbestos produces the cement which assumed the result that confirmed becoming it and a processing thing raw materials in TEM, and confirmed the compatibility as cement raw materials in overheat steam of 950 degrees Celsius atmosphere. The following results are obtained in this development.

- (1) The harmless treatment process was made clear by the scientific consideration related to the atmosphere of superheated steam.
- (2) The adequate conditions of the maximum temperature and the holding time of maximum temperature for the harmless treatment were evaluated by the fundamental experiments under the atmosphere of superheated steam.
- (3) The experiment using large size equipment developed for the harmless treatment of construction materials containing asbestos in large quantity was performed on the adequate conditions obtained above and the transformation to non-asbestos was sufficiently verified.
- (4) The non-asbestos construction materials obtained by the experiment described above were evaluated to be able to be used as the raw material of cement by the strength test based on Japanese Industrial Standards.

*¹ 技術研究所 *² 技術企画部*¹ Technical Research Institute *² Department of Research Planning and Management

低温過熱蒸気によるアスベスト無害化・再資源化に関する研究開発 その3 処理物の透過型電子顕微鏡による評価とセメント原料化

澤田 晃也*1 三浦 勇雄*1
半田 雅俊*2

1. はじめに

アスベスト含有建材の無害化処理物にアスベスト繊維が存在しないことを確認する手段として、これまで JIS A 1481 (2008) に則り、X線回折と位相差顕微鏡による分散染色法により行われてきた。しかし、環境省より無害化処理認定においては検定感度を高めるために透過型電子顕微鏡 (TEM) で確認することが通知された。

本報告では、950℃の過熱蒸気雰囲気下で、TEMにて非石棉化を確認した結果と、処理物を原料としたセメントを製造しセメント原料としての適合性を確認した結果について述べる。

2. 無害化の原理

2.1 無害化の原理と特徴

一般的に、クリソタイルを熱処理すると脱水反応が起り、フォーステライトが生成し、さらに加熱した場合にエンスタタイトが生成する。しかしながら、アスベスト含有建材を対象とした場合、クリソタイル分解物と建材中に存在するセメント成分との固相反応が起り、カルシウム・マグネシウム・ケイ酸塩が生成する。

図-1 にアスベスト含有建材のクリソタイルの熱分解経路を示す。過熱蒸気雰囲気下では、加熱空気雰囲気下での熱処理よりもマグネシウム・ケイ酸塩であるクリソタイルがカルシウム・マグネシウム・ケイ酸塩への変化が低い温度で起こるとともに、クリソタイルが完全に非アスベスト化されることを確認した。

2.2 過熱蒸気の電磁波効果の確認実験

図-2 に示すように、過熱蒸気は 800℃以上になると、波長 2.7μm (水酸基 (OH 基) の吸収波長) 近傍の波長域における放射エネルギー (電磁波) が極めて

強くなることを実験で確認した。ここでの「吸収」とは、電磁波照射を受けた被加熱物中の物質固有の分子構造や結晶などのある単位で周期的な振動が激しくなることをいう。その振動が熱エネルギーに変換され、被加熱物の温度が上昇する。これらの効果により、セメントで覆われた状態のアスベスト含有建材が重層された状態においても、アスベストの脱水反応が促進されるとともに、建材内部まで急速に加熱できると考えられる。

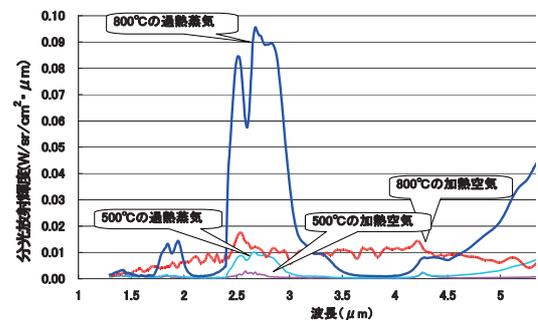


図-2 過熱蒸気の分光放射輝度

2.3 過熱蒸気の固相反応効果の確認実験

1) 実験概要

クリソタイルを熱処理すると生成されるフォーステライトやエンスタタイトの構成元素であるケイ酸とマグネシウムの結合を熱エネルギーのみで切断し、ケイ酸と親和性のカルシウムを反応させるためには、1,000℃近い温度が必要といわれている。しかし、過熱蒸気雰囲気下で熱処理すると、クリソタイル分解物と建材中に存在するセメント成分 (カルシウム) との固相反応が促進され、800℃程度の低い温度でカルシウム・マグネシウム・ケイ酸塩が生成されることを実験で確認した。表-1 と図-3 に装置の概要を示す。

表-1 実験装置の諸元

電気管状炉	ADVANTEC 社製 [FUT542FB]
炉外形寸法	W560 × D360 × H380
炉心管寸法	D1000 × φ 42
熱電対	白金-ロジウム製 (D950)
ポート	アルミナ製

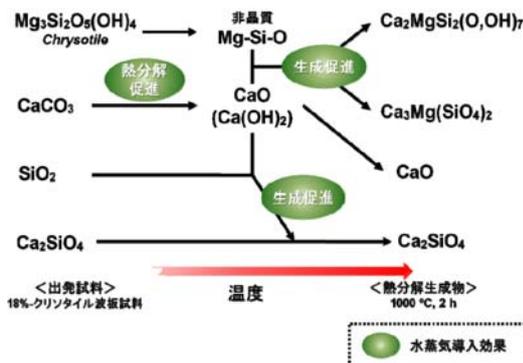


図-1 アスベスト含有建材中クリソタイルの分解経路

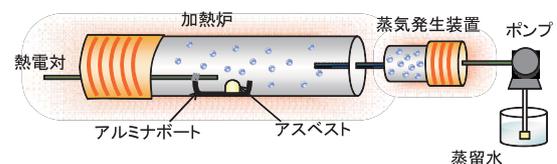
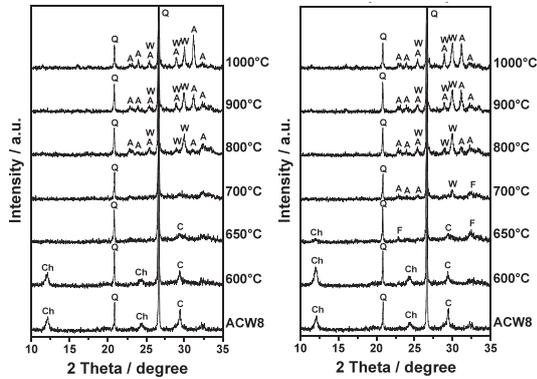


図-3 実験装置の概略

*1 技術研究所 *2 技術企画部

2) 実験結果

図-4にX線回折の結果を示す。住宅屋根用化粧スレートを熱処理した場合、クリソタイルの熱処理分解物である、無害のアケルマナイトおよびウォラストナイト (CaSiO₃) が、過熱蒸気雰囲気下では加熱空気雰囲気下と比べて100℃低い温度で生成することを確認した。



A: アケルマナイト、C: カルサイト、Ch: クリソタイル、F: フォルステライト、Q: クォーツ、W: ウォラストナイト

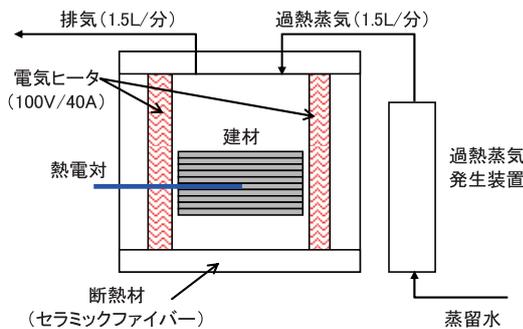
図-4 X線回折結果 (左: 加熱空気、右: 過熱蒸気)

3. 無害化処理条件の確立

3.1 実験概要

TEMによるアスベスト含有建材の最適な無害化処理条件を確立するために基礎実験装置にて確認した。

基礎実験装置の概略を図-5に示す。基礎実験装置は前報で用いたものと同じ電気ヒーター式円筒加熱炉とした。(ヒーター容量 4.96kW)



FIBROTHAL社半円筒加熱炉 (HLS400/500G、φ400×H500)
図-5 基礎実験装置の概要

試験体は厚さ4.0mmの石綿含有住宅屋根用化粧スレート(石綿含有率8.6%)を10cm角(写真-1)にして10枚束ねた状態で積層し、5cm厚さとした。無害化の処理温度(建材温度)と保持時間は表-2に示す。過熱蒸気雰囲気下の900℃および950℃において、それぞれ5分間から30分間保持した。建材の投入位置は加熱炉の中央とした。

表-2 処理条件 (基礎試験装置)

保持温度	保持時間		
	5分	15分	30分
900℃	5分	15分	30分
950℃	5分	—	30分



写真-1 処理前(左)と処理後(右)の試験体

3.2 アスベスト判定基準

石綿含有一般廃棄物等にかかる無害化処理の内容等の基準(平成18年7月環境省告示第99号)に基づき、無害化処理生成物からアスベストが検出されないことを検定するための方法として、平成22年1月に環境省から通知された「石綿含有一般廃棄物等の無害化処理等に係る石綿の検定方法」によるTEMの確認手順を表-3、4に示す。表-3が繊維の確認項目で、これらの結果から、表-4のとおりアスベストかどうかの判定を行う。主にCASE A~Eの5パターンに分類される。A~Cがアスベストと判定され、Dは疑われる繊維と判断される。

測定する繊維の形状については、これまでのJISA1481における位相差顕微鏡の観察においては、アスペクト比3以上が対象であったが、TEMでは、長さが0.5μm以上、幅が0.05μm以上3μm以下であった、アスペクト比が3以上のものが対象となった。

表-3 TEMによる繊維の確認項目

分析項目	判定	判定根拠
管状構造	○	管状構造が確認できる
	×	管状構造が確認できない
結晶性	○	結晶性
	×	非結晶性
電子線回折の解析	○	回折スポットが一致する、
	×	わずかにずれているか一致しない
EDSによる元素組成	○	石綿の主要元素比率が概ね一致、
	×	一致しない又は他の元素が主要元素

表-4 TEMによる繊維の判定方法

主なパターン	アスベストの可能性	分析項目			
		管状構造	結晶性	回折解析	EDS判定
CASE A	石綿と判定	○	○	○	○
CASE B		○	○	○	×
CASE C		×	○	○	○
CASE D	石綿が疑われる	×	○	×	○
CASE E	石綿ではない	×	○	×	×

3.3 実験結果（無害化処理条件）

表-5 が TEM による分析結果である。保持温度 900℃では、アスベストと判定される繊維（CASE A～C）が数本検出されたが、保持温度 950℃では検出されなかった。保持温度 950℃ではアスベストが疑われる繊維（CASE D）も定量下限以下であった。一方で、保持時間の長短による繊維本数の差は明確にはみられなかった。

表-5 測定繊維本数

処理条件	繊維本数 (本)				
	900℃			950℃	
	5分	15分	30分	5分	30分
CASE A	3	0	2	0	0
CASE B	1	0	0	0	0
CASE C	1	2	0	0	0
CASE D	67	123	45	1	1
CASE E	49	70	66	47	25
計	121	195	113	48	26

図-6 が処理条件別の TEM 分析による繊維数濃度の結果をあらわしたグラフであるが、保持温度 950℃以上で石綿が繊維が不検出であった。よって、無害化の処理条件として、「保持温度 950℃、保持時間 5分以上」で無害化が可能であると判断した。

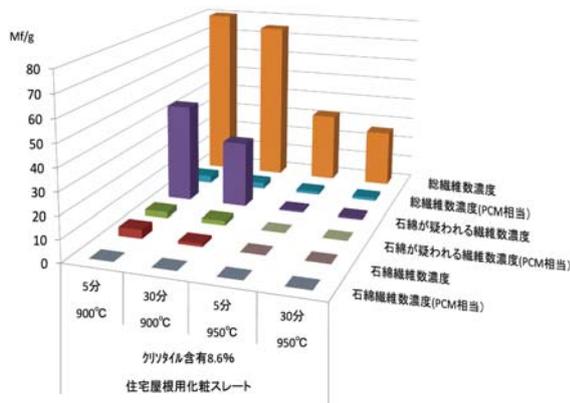


図-6 処理条件別の電子顕微鏡（TEM）分析結果

処理物を走査型電子顕微鏡（SEM）で形態観察を行った。その結果、総繊維数としてカウントされているものは、集合体としてアスペクト比3以上の繊維状を呈しているが、微細な粒子に分かれていることが観察された（写真-2 参照）。

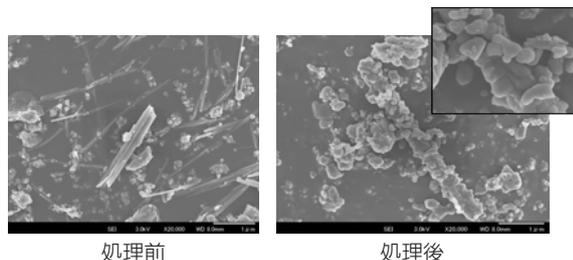


写真-2 処理前と処理後における繊維のSEM画像

4. パイロット式装置による無害化の確認

前報で用いた大量の非飛散性アスベスト含有建材を無害化するためのパイロット式連続加熱炉（処理能力 30t / 日程度）にて処理した建材を、TEM により非石綿化を確認し、最適な無害化処理条件を確認するとともに、システムの安定性などを確認した。

4.1 実験概要

1) 実験装置

表-6 に連続式加熱炉の諸元、図-7 に装置の断面図を示す。前報の装置から電気ヒーターを増設し加熱能力を増強した。予熱炉にて約 500℃に加熱後、無害化炉に移動し、過熱蒸気雰囲気下で 950℃以上まで1時間で加熱される。最後に除熱炉で1時間経過後、外に出される。過熱蒸気は 950℃以上に熱したのちに無害化炉の下部から 4kg/h 投入する。システム全体は、ブロワ（吐出能力 4m³/min）で微负压状態を維持した。

表-6 パイロット式連続加熱炉の諸元

設備	仕様
処理炉ヒーター電力	179kW
蒸気過熱装置	誘導加熱方式、供給能力 10kg/h
収容量	210kg/ バッチ
処理時間	1 時間
予熱炉ヒーター電力	52kW
装置台数	1 基

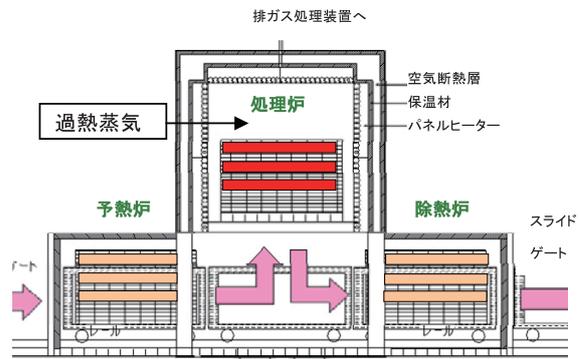


図-7 パイロット式連続加熱炉断面

2) 実験方法

処理建材の保持温度および保持時間を表-7 に示す。基礎試験の結果から保持温度は 950℃とし、保持時間は 5分および 10分とした。試験体は、石綿含有スレート波板（クリソタイル含有率 18%）と住宅屋根用化粧スレート（クリソタイル含有率 8.6%）および石綿含有ケイ酸カルシウム板第 1 種（アモサイト含有率 2.2%）とした。1 バッチあたりの処理量は 210kg とした。

表-7 処理条件（連続加熱炉）

保持温度	保持時間	
950℃	5分	10分

4.2 実験結果

1) 処理時間

図-8に連続試験中の炉内温度と建材温度(建材束中心に熱電対を挿入)の変化を示す。処理物1バッチあたり1時間で所定の温度以上に達することを確認した。

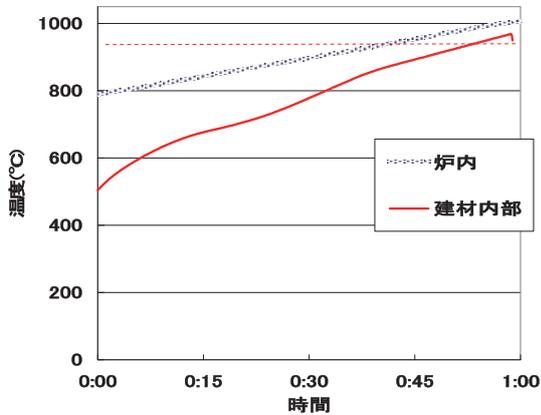


図-8 連続運転における各所温度トレンド

2) 無害化の確認

処理物の中心部をサンプリングし、TEMによって分析したアスベスト繊維数濃度を表-8に示す。すべての条件でアスベスト繊維は不検出であった。保持温度950°C、保持時間5分処理のスレート波板(A)においてアスベストと疑われる繊維が150Mf/g検出されたが、保持温度950°C、保持時間10分処理においてはすべての条件でアスベストおよびアスベストと疑われる繊維は不検出であった。住宅屋根用化粧スレート(B)およびケイ酸カルシウム板(C)ではすべての条件で不検出であった。

以上の結果を踏まえ、当該処理方法によりアスベスト含有建材を確実に無害化できる処理条件として、安全性を考慮し、「保持温度950°C、保持時間10分」とした。

表-8 繊維数濃度 (Mf/g)

建材種類	保持温度	保持時間	アスベスト繊維		アスベストの可能性のある繊維	
			ALL	PCM	ALL	PCM
A	950°C	5分	不検出		150	定量下限未滿
		10分	不検出		不検出	
B	950°C	5分	不検出		定量下限未滿	
		10分	不検出		不検出	
C	950°C	5分	不検出		不検出	
		10分	不検出		不検出	

(凡例)ALL：繊維数濃度

長さ0.5μm以上、幅0.05μm以上3μm以下

PCM：PCM相当繊維数濃度

長さ5μm以上、幅0.2μm以上3μm以下
(毒性が強いとされる繊維の形状)

定量下限値：(建材A) 49Mf/g、
(建材B) 2Mf/g
(建材C) 150Mf/g

5. 無害化処理物の再資源化技術

5.1 実験概要

連続式パイロット装置で無害化処理した建材をセメント原料としてセメントを製造し、JIS R 5201、5202に基づき化学成分分析および物理試験を実施した。建材は、スレート波板(A)、住宅屋根用化粧スレート(B)とした。処理物の混合比率は10%とした。製造手順は以下のとおりとした。

- ①粗粉碎(無害化建材をジョークラッシャにて粉碎)
- ②混合粉碎(遊星型ボールミルにて試薬と混合し粉碎)
- ③造粒(造粒機にて造粒したのち乾燥)
- ④焼成(電気炉にて1400°Cでクリンカーを焼成)
- ⑤粗粉碎(焼成したクリンカーをジョークラッシャにて粉碎)
- ⑥仕上げ

写真-3に焼成後のクリンカーと完成したセメントを示す。



写真-3 焼成後のクリンカー(左)と完成したセメント

5.2 実験結果

表-9にスレート波板(A)および住宅屋根用化粧スレート(B)を原料としたセメントの化学成分分析結果を、表-10にスレート波板(A)を原料としたセメントの物理試験結果を示す。ともに、普通ポルトランドセメントのJIS基準値を満たしており、これらの結果からアスベスト含有建材の無害化処理物をセメント原料として再利用して問題がないことを確認した。

表-9 化学成分分析結果

建材種類	強熱減量 (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	Cl (%)
A	0.92	21.9	5.56	2.88	65.2	2.05	1.82	0.021
B	0.93	21.8	5.49	2.67	65.5	1.99	1.64	0.021
JIS基準	5以下	-	-	-	-	5以下	3.5以下	0.035以下

表-10 物理試験結果

建材種類	密度 g/cm ³	比表面積 cm ² /g	安定性試験	凝結		圧縮強度 N/mm ²		
				始発 min	終結 h	3日	7日	28日
A	3.19	4000	良	146	3.1	37.7	48.8	66.2
JIS基準	-	2500以上	良	60以上	10以下	12.5以上	22.5以上	42.5以上

6. 処理物の無害性評価（気管内注入試験）

6.1 実験方法

生理的食塩水に懸濁したアスベスト無害化処理物 1mg、2mg、および未処理物 2mg を Wistar 系雄ラットに、単回注入した。注入後 3 日、1 週間、1 ヶ月、3 ヶ月、6 ヶ月、12 ヶ月、24 ヶ月後に解剖を行った。なお、各群 5 匹ずつとした。ネブプタール腹腔内注入を行い、腹腔内で脱血死させた。開胸後、左肺を糸で結紮・切除、肺湿重量を測定の後、蛋白を抽出した。肺以外の臓器に関しては、肝臓、腎臓、脾臓の湿重量を測定した。肺の病理所見と肺障害マーカーの発現検討を行った。

6.2 実験結果

スレート波板の無害化処理物における気管内注入試験の結果は以下のとおりである。

- ①肺炎症スコアは、無害化処理前後物質とも、陽性対照のアスベストよりは低く、陰性対照物質の二酸化チタンよりは高かった。試験の慢性期には、両者とも徐々に低下し、陰性対照と同等のレベルまで低下した。処理と未処理の間に一貫した差異は認められなかった。
- ②肺の繊維化に関しては、本試験期間において無害化処理前後物質間で有意な繊維化形成を認めなかった。
- ③肺障害のマーカーである HO-1 遺伝子発現に関しては、無害化処理前後物質とも持続的発現を認めた。2 年間後とリタイアしたラットの肺病理組織にて、無害化処理物のラット肺において肺腫瘍は認められなかった。よって、本試験において、スレート波板の無害化処理物では、肺腫瘍発生能は低いことが示唆された。

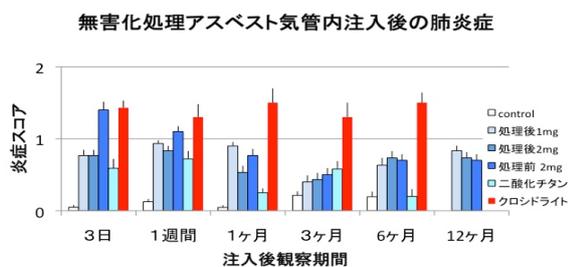


図-9 注入後観察期間別肺炎症

7. まとめ

今回の一連の実験結果および実機の検討結果から、次の知見を得た。

- (1) 過熱蒸気によるアスベストの無害化機構を科学的に立証した。
- (2) アスベスト含有建材の無害化処理に最適な処理温度、処理時間を基礎実験により決定した。
- (3) アスベスト含有建材を大量処理するために開発した大型装置を用いて、上記の最適条件に基づいた無害化処理を実施し、アスベスト含有建材を大量

に処理できることを確認した。

- (4) アスベスト無害化物を用いたセメントを製造し、JIS に基づいた強度試験等によりセメント材料として問題がないことを確認した。

謝辞

本開発PJは、平成19年～平成21年度事業「NEDO（新エネルギー・産業技術総合開発機構）アスベスト含有建材等安全回収・処理技術等技術開発/低温過熱蒸気によるアスベスト無害化・無害化装置の開発（平成22年度～平成23年度継続研究）」の委託事業の一環として実施されており、戸田建設（株）、西松建設（株）、大旺新洋（株）の3社で実施している。また、技術協力として高知大学および産業医科大学との一連の研究体制で行われた。末尾ながらここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 三浦、千葉、半田、高浪：「低温過熱蒸気によるアスベスト無害化・再資源化技術の研究開発その1」日本建築学会大会学術講演概要集 2008
- 2) 高浪、千葉、三浦、半田：「低温過熱蒸気によるアスベスト無害化・再資源化技術の研究開発その2」日本建築学会大会学術講演概要集 2008
- 3) 三浦、千葉、半田、澤田、高浪「低温過熱蒸気によるアスベスト無害化・再資源化に関する研究開発その3」日本建築学会大会学術講演概要集 2009
- 4) 三浦、千葉、半田、澤田、高浪「低温過熱蒸気によるアスベスト無害化・再資源化に関する研究開発その4 過熱蒸気の触媒効果と電磁波効果」日本建築学会大会学術講演概要集 2010
- 5) 澤田、千葉、三浦、半田、高浪「低温過熱蒸気によるアスベスト無害化・再資源化に関する研究開発その5 STEMによる分析とセメント原料化」日本建築学会大会学術講演概要集 2010
- 6) 稲葉、百代、石渡、高浪、前、三浦、半田「過熱蒸気を用いたアスベスト無害化技術の開発」第19回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集（2008）
- 7) 稲葉、石渡、百代、高浪、前、千葉、澤田「過熱蒸気によるアスベスト含有建材無害化物の無害性評価」第20回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集（2009）
- 8) 百代、高浪、澤田、千葉、石渡「過熱蒸気を用いたアスベスト含有建材の無害化・再資源化技術の開発その1. 過熱蒸気の効果」第21回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集（2010）
- 9) 石渡、高浪、澤田、千葉「過熱蒸気を用いたアスベスト含有建材の無害化・再資源化技術の開発その2. アスベスト含有建材処理物の透過型電子顕微鏡による評価」第21回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集（2010）
- 10) 澤田、千葉、高浪、石渡「過熱蒸気を用いたアスベスト含有建材の無害化・再資源化技術の開発その3. パイロット装置による連続実験とセメント原料化」第21回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、（2010）
- 11) 森本、東、千葉、石渡、高浪「石綿無害化処理物質における生体影響について」日本衛生学雑誌 2009.5
- 12) T. Kozawa, A. Onda, K. Yanagisawa, O. Chiba, H. Ishiwata and T. Takanami, J. Ceram. Soc. Japan, 118, (2010)