

平成23年度環境研究総合推進補助金 研究事業
研究報告書

常温処理済アスベストの安全・安定化に関する研究 (K2309)

平成24年4月

研究代表者 佐賀大学 田端 正明

分担研究者 京都大学 勝見 武、乾 徹
(株) 環境アネトス 庄野 章文、納富 啓一
(株) 奥村組西日本支社 大塚 義一

補助事業名	平成23年度環境研究総合推進補助金 研究事業
所 管	環境省
国庫補助金	9,079,000 円
研究課題名	常温処理済アスベストの安全・安定化に関する研究
研究期間	平成23年4月1日—24年3月31日
研究代表者名	田端 正明 (佐賀大学)
研究分担者名	勝見 武、乾 徹 (京都大学) 庄野 章文、納富 啓一 ((株) 環境アネトス) 大塚 義一 ((株) 奥村組西日本支社)

目次

1	序論	1
1. 1	研究背景	1
1. 1	研究の概要	1
1. 2	研究目的	2
1. 3	研究の方法	2
1. 4	研究計画	3
1. 6	研究方法	4
2	結果と考察	5
2. 1	飛灰・廃石膏を原料として製造した多硫化カルシウムの化学分析と アスベストの分解効果	5
2. 1. 1	はじめに	5
2. 1. 2	飛灰を原料とした多硫化カルシウム溶液 (F·CaSx) を用いる アスベスト分解	5
2. 2	多硫化カルシウム溶液のアスベスト材への吹付工法と評価方法の確立	8
2. 3	吹き付けにより飛散防止したアスベストの最適な除去法と運搬方法の確立	9
2. 4	吹き付け後のアスベストの含有率の動向と長期安定性の確立	9
2. 5	アスベストの分解のための最適反応時間の確立	9
2. 5. 1	混合石綿を使用した石綿減衰効果確認	10
2. 5. 2	養生(湿潤)によるアスベスト含有量の変化	12
2. 5. 3	その他のアスベストの分解処理	13
2. 5. 4	アルカリ溶液中 (Ca(OH) ₂ , pH11.5) の石綿減衰効果	14
2. 5. 5	まとめ	16
3.	アスベスト分解生成物の同定	16
3. 1	粉末X線回折	16
3. 1. 1	標準セピオライト(トレモライト2%含有)の分解生成物	16
3. 1. 2	湿潤養生生成物	17
3. 1. 3	酢酸アンモニウムで洗浄した分解処理物	18
3. 1. 4	まとめ	19
3. 2	X線吸収端近傍構造(XANES)スペクトル	19
3. 2. 1	硫黄の酸化状態分析	20
4.	走査型顕微鏡法によるアスベスト分解生成物の形態	21
5.	アスベストの分解反応機構	22
6.	無害化処理過程から発生する残渣の再資源化	23
6. 1	本検討の概要	23
6. 2	配合と造粒時間が造粒物の粒度分布に及ぼす影響	23
6. 2. 1	使用材料および実験方法	23

6. 2. 2	実験結果とその考察	26
6. 3	セメントの添加方法・添加量が造粒物の強度に及ぼす影響	28
6. 3. 1	使用材料および実験方法	28
6. 3. 2	実験結果とその考察	29
6. 4	本章のまとめ	31
6. 5	加圧成型品の性能実験	32
7.	アスベスト処理法および処理物の安全性試験	35
7. 1	硫化水素ガスの発生について	35
7. 2	メダカによる生物毒性試験	37
8.	東日本大震災発生による瓦礫中のアスベス調査	37
8. 1	粉末X線回折法及び分散染色法による建材中のアスベスト含有率	39
9.	総括	39
10.	研究成果	40
11.	英文概要	43
12.	研究概要全体図	44

1. 序論

1. 1 研究背景

アスベスト（石綿）は耐熱・耐摩耗性・耐薬品性・電気絶縁性などに優れ、糸や布に織ることができる繊維状の珪酸塩鉱物であるので、奇跡の鉱物と言われ日本国内では、1950年頃から建築材料、自動車のブレーキ部品、製鉄工場など、産業や身の回りで使われてきた。特に日本の高度成長期（1970年）から1990年までは多量のアスベストが輸入された。しかし、アスベストの体内への吸入により肺癌や胸膜・腹膜中皮種の症状が起り、アスベストは静かな時限爆弾となった。2004年にアスベストの使用禁止が打ち出されたが、使用されたアスベストの排出は2010年頃をピークとして、吹きつけアスベストは2060年頃まで、石綿スレートのアスベストは2060年以降も続くと思われる（環境庁報告書、1996年）。

また、阪神・淡路大震災（1995年）における建物の倒壊によってアスベストの飛散が報告され（大気汚染学会誌、192-210（1995年））、倒壊した建物の解体作業に従事した兵庫県の30代の男性が中皮腫を発症し、労災認定されている。同様に、平成23年3月11日の東日本大震災での現地調査の結果、「津波の影響で瓦礫が湿り深刻な飛散は確認されなかったが、多くのアスベスト建材が粉々になっていた。乾燥した日が続けば、いつ飛散してもおかしくはない」と指摘された（2011年4月）。環境省は、厚生労働省と合同で東日本大震災の倒壊家屋などに含まれるアスベスト（石綿）の被害防止策を話し合い、秋までに被災8県の避難所や家屋、船舶の解体現場周辺など延べ約400カ所で濃度測定を行う方針を明らかにした（2011年5月）。

アスベスト起因による健康被害を未然に防ぐためには適切なアスベスト廃棄物処理が必要となる。現行法では飛散防止後廃棄物処分場に埋め立てられてきたが、埋め立て処分場は量的限界に達し、今後は無害化処理技術により処分されることになっている。現行の無害化処理技術は、1000度以上の加熱によるアスベストの熔融ガラス化である。高温処理には電気炉あるいはガス熔融にしるいずれも多量の熱エネルギーを必要とし、高い処理費用がかかる。更に、ガスによる熔融法は当然炭酸ガスの排出をとまらう。

本研究では、化学的に常温でアスベストを無害化する技術を開発し、処理物の再資源化を図るアスベストの安心・安全循環型社会の構築をしようとするものである。今度の東日本大震災によって発生した瓦礫や倒壊した建物あるいは船舶などに含まれるアスベストの膨大な処理量が予想される。早急に常温アスベスト無害化処理技術が適用されることを期待する。

1. 2 研究概要

硫黄と消石灰と水との混合により製造した多硫化カルシウム溶液をアスベスト含有材料に常温で吹き付けると、アスベストの結晶構造は破壊することを見出した。処理済アスベ

ストを形状顕微鏡や位相・分散、偏光顕微鏡によって観測するほか、シンクロトロン光施設による XANES 測定によってアスベストの崩壊過程を解析し、常温アスベスト分解の反応機構を明らかにする。

多硫化カルシウム溶液は飛灰を原料としても製造することが出来る。しかも生成した多硫化カルシウムは飛灰中の重金属の可溶化溶出を防ぐので、飛灰の重金属固定化処理をし、且つ、その生成物である多硫化カルシウム溶液を用いたアスベストの分解・無害化技術を開発する。処理済アスベストにあつては、長期間自然環境下に暴露した状態における安定性、化学変化、重金属の溶出など環境に及ぼす影響について評価を行う。また、処理済アスベストの再利用法について土木工学の立場から検討し、軟弱地盤との混合による地盤硬化剤、路盤剤、特別廃棄物管理区域の覆土剤などの再資源化方法を確立する。

1. 3 研究目的

本研究の目的は、常温でアスベストを多硫化カルシウム溶液で処理するとアスベストが分解し無害化する現象を新しいアスベストの処理技術として普及・発展させることである。併せて処理済アスベストの再利用法を確立する。具体的には①飛灰を用いた多硫化カルシウム溶液の製造、②飛灰中の重金属の固定化、③多硫化カルシウム溶液の性能の評価、④アスベストの無害化の機構の解明、⑤吹き付け後の多硫化カルシウム溶液の浸透過程とアスベスト分解・飛散防止過程の評価、⑥処理済アスベストの物性評価結果に基づいた具体的用途の開発とその適用性を調べる。現場実験を含む大学と企業との共同研究によって、飛灰の無害化と再利用並びに簡便で低エネルギー消費型のアスベスト常温分解法を確立する。更に、処理済アスベストの再利用技術を含めて、アスベストの安心・安全な廃棄物処理技術の上に立った廃棄物の循環型社会の構築に寄与することである。本アスベスト処理・再利用技術が、国民のアスベスト不安を一掃し、日本だけでなく世界のアスベスト処理・再利用法として貢献することを研究の最終目標としている。

1. 4 研究の方法

本研究は次のステップより構成される。

① 飛灰を用いた多硫化カルシウム溶液の製造

飛灰に硫黄と消石灰を加えて、反応釜（6 気圧、160°C、40 分）で混合して多硫化カルシウム溶液を製造する（環境アネトス）。同様の多硫化カルシウム溶液を組成の異なる複数の飛灰を調達する（奥村組、前田道路、日本コンベヤ）。

② 多硫化カルシウム溶液による常温アスベスト分解

アスベストに常温で多硫化カルシウム溶液を加えてアスベストが分解する様子を顕微鏡や偏光顕微鏡で確認する（環境アネトス、佐賀大学）更に、シンクロトロン光施設における XANES 測定で確認する。カルシウム周りの陰イオンの構造と、硫黄の酸化状態の測定により、アスベストの結晶構造の破壊の原因を直接観測する（佐賀大学）。

③ 処理済アスベストの安全性と安定性および環境評価

多硫化カルシウム溶液はアスベスト含建築材に含まれる重金属を固定化し、更にはハロゲン化合物を分解するので、重金属やダイオキシンの溶出は困難であるが、処理済アスベストの長期間環境暴露実験や非アスベスト化促進実験を実施し、それらの化学分析と評価を行う（佐賀大学、京都大学、環境アネトス、奥村組）。

④ アスベスト処理の現場実験

実際のアスベスト除去工事現場において多硫化カルシウム溶液の吹付け実験を行い、アスベストの飛散性を現場で分析・評価するとともに、吹き付け後の非アスベスト化過程を経過時間毎に分析・評価する（奥村組、日本コンベヤ、前田道路）。また、常温アスベスト分解装置に投入するまでの現場からのアスベスト除去から梱包・運搬・分解装置投入までの一連の過程で、作業や周辺環境への影響が無い施工方法を検討する。

⑤ 処理済アスベストの再利用技術の開発について土木工学の立場から検討し、軟弱地盤との混合による地盤硬化剤、路盤剤、特別廃棄物管理区域の覆土剤などの再資源化方法を確立する（京都大学、奥村組）。

1. 5 研究計画

本研究では、下記の研究項目の（1）から（6）を実施することで、飛灰や廃石膏ボードなどの廃棄物を原料としたアスベスト無害化材料（多硫化カルシウム溶液）の生成技術を確認する。また、実際のアスベスト除去現場で、生成した多硫化カルシウム溶液の吹付け試験をから、吹付け後のアスベスト除去や運搬方法を検討する。さらに、アスベストへの含浸や含有率低下性能を定量化とアスベストの無害化促進技術を確認することで、無害化材料を資源化して有効利用可能な工法を構築するものである。

- （1）「飛灰その他廃材を原料とした多硫化カルシウム溶液の製造方法の確立」
- （2）「多硫化カルシウム溶液のアスベスト材への吹付け工法と評価方法の確立」
- （3）「飛散性アスベストの除去・運搬方法の確立」
- （4）「多硫化カルシウム溶液吹付け後アスベストの長期安定性評価方法の確立」
- （5）「アスベストの無害化促進方法の確立」
- （6）「無害化処理後の再資源化方法の確立」

平成21年度

（1）では、複数の焼却施設から飛灰を採取し、成分比率の異なる多硫化カルシウム溶液を製造する。製造過程では、製造前の原料と添加材料の分析や製造時に分離した固体と液体の分析を行う。製造時における制御因子（圧力・温度・pH・配合量他）を変動させた場合の物質収支も確認する。

（2）と（3）および（4）では、飛散性アスベスト発生現場での多硫化カルシウム溶液現場吹付け工法における現場吹付け試験を実施し、溶液の性能（アスベストの構造変化、飛散抑制効果・材料への含浸性能・アスベスト含有率の低下性能など）を、現地において短期

と長期の静置期間で評価する。

(5) では、(1) で製造した複数の溶液と要素実験用小型ボールミルを用いて、アスベストの種類の違いによる常温での無害化の促進効果を確認する。

(6) では、無害化促進装置の処理後に生成された材料の分析および物理化学的特性評価試験を実施して、生成材料の利用候補を抽出する。

平成22年度

(1) では、飛灰に廃石膏ボード（アスベスト含有無しの場合）を添加した多硫化カルシウム溶液を製造する。製造過程においては、平成21年度と同様の分析および物質収支の確認を行う。

(2) と(3) および(4) では、21年度に実施する現場実証試験結果から具体的な課題を抽出し、その改善策を検討する。また、飛灰と廃石膏ボードが原料である溶液を使用した現場での非飛散性・飛散性アスベストの除去実験を実施する。さらに、吹付後のアスベスト含有率や重金属溶出の経時変化を現場においてモニタリングする。

(5) では、飛灰と廃石膏ボード（アスベスト含有無しの場合）原料の溶液を使用した複数の溶液と要素実験用小型ボールミルを用いて、アスベストの種類の違いによる常温での無害化の促進効果と物質収支を確認する。

(6) では、21年度に抽出した処理材の資源化方法として土木材料としての利用性に関する要素実験を実施する。

平成23年度

(1) では、飛灰と廃石膏ボード（アスベスト含有の場合）を混合した多硫化カルシウム溶液を製造する。製造過程においては、平成22年度と同様の分析および物質収支の確認を行い、21年度と22年度の結果と比較することで、原料成分の違いによる溶液性能評価を行い、溶液製造方法を確立する。

(2) と(3) および(4) では、21年度と22年度の現場実証試験結果から、現場での長期安定性に優れた吹付工法・評価方法・除去工法を確立する。

(5) では、燃焼よりも環境負荷低減効果の高い、化学的な反応熱を利用した高温（百℃程度）での無害化促進性能を要素実験で確認する。実験では、(1) で精製した複数の溶液に反応熱発生材料を添加し、要素実験用小型ボールミルを用いて、アスベストの種類の違いによる高温域での無害化促進効果と各物質の収支を確認する。

(6) では、22年度で抽出した適用方法を現場で実証し、具体的な再資源化方法を確立する。

1.6 平成23年度研究方法

本年度は3年目の最終年度であるので、今までの研究成果に基づき上記目標を達成するため、次の実験を行う。

- (1) 飛灰・廃石膏を原料として製造した多硫化カルシウムの化学分析とアスベストの分解効果のデータを基に多硫化カルシウム液の最適製造法を確立する。
- (2) アスベストの分解が促進されるような多硫化カルシウム溶液の吹き付け工程法を確立する。
- (3) 吹き付けにより飛散防止したアスベストの最適な除去法と運搬方法を確立する。
- (4) 吹き付け後長期間放置した建物について、アスベストの含有率の動向を調べ、吹き付け後の長期安定性を確立する。
- (5) キルン内でボールミルを用いてアスベストを処理すると、アスベスト含有率は環境基準値 (0.1%以下) に達する。アスベストの分解のための最適反応時間と反応温度を確立する。
- (6) 処理済みアスベスト含有建材の分析および物理化学的特性評価試験の結果をもとに、路盤材等の最適資源化方法を確立する。

2. 平成23年度結果と考察

2. 1 飛灰・廃石膏を原料として製造した多硫化カルシウムの化学分析とアスベストの分解効果

2. 1. 1 はじめに

飛灰・廃石膏を原料とした多硫化カルシウム溶液の製造法並びに飛灰に含まれる重金属の固定化については平成21年度に終了し、同年度報告書に記載したとおりである。原料の飛灰から六価クロム、鉛、ホウ素が溶出し、六価クロム、鉛は環境基準以上 (1.3 mg/ℓ (Cr(VI)、0.022 mg/ℓ (Pb)))であったが、製造した多硫化カルシウム溶液には六価クロム、鉛はいずれも基準値以下に抑制された (0.03mg/ℓ未満 (Cr(VI)、0.005mg/ℓ未満 (Pb))。同様に、多硫化カルシウム溶液製造時の残渣からの六価クロム、鉛の溶出は基準値以下に抑制された。ホウ素は幾分残存する (0.88-2.3 mg/ℓ、環境基準=1.0 mg/ℓ以下) が、アスベストの飛散防止及び分解工程では、多硫化カルシウム溶液を4倍希釈するので、原液に含まれるホウ素は環境基準以下となる。このように飛灰を原料とした多硫化カルシウム液の製造によって飛灰中の重金属は固定化され、溶出は環境基準以下となった。従って、23年度は特に飛灰を原料とした多硫化カルシウム溶液を用いるアスベスト分解について研究した。

2. 1. 2 飛灰を原料とした多硫化カルシウム溶液 (F・CaSx) を用いるアスベスト分解

(1) F・CaSx (飛灰原料の多硫化カルシウム)による石綿処理

飛灰原料の多硫化カルシウム溶液を用いて直接白色綿の分解を行った。分解処理物をX線回折法及び分散染色法で確認した。結果を表2.2と図2.1に示す。

表 2.1 白石綿の F・CaSx による非石棉化効果

クリソタイル	定性(X線回折分析)	定量結果 (分散染色法)
No.0	ピーク検出	8.9%
No.2	ピーク検出	0.1%以下
No.4	ピーク不検出	0.1%以下

【試料説明】

No.0 : 破砕処理前試料 (飛散性アスベスト建材)

No.2 : 破砕時間 10 h 試料

No.4 : 破砕時間 20 h 試料

【試験方法】

※ 磁球破砕処理

アスベストをボールミルに破砕

(加水量 : F・CaSx の 3 倍希釈水をアスベスト重量の倍)

※ ボールミル 回転数 45 回転/min ミル内径 280 mm

※ アスベスト繊維の破砕試験中、試料採取時に内部圧力の減圧現象を確認

【結果】

No.0 試料に比較して No.2、No.4 おいて 8.9%から 0.1%以下を確認し石棉繊維の減衰効果を確認。No.2 試料においてX線回折分析においてピークを確認するが、No.4 試料はX線回折分析にてピークを検出しない。

F・CaSx の石棉繊維減衰効果は標準 CaSx と同等の石棉減衰効果を有している。

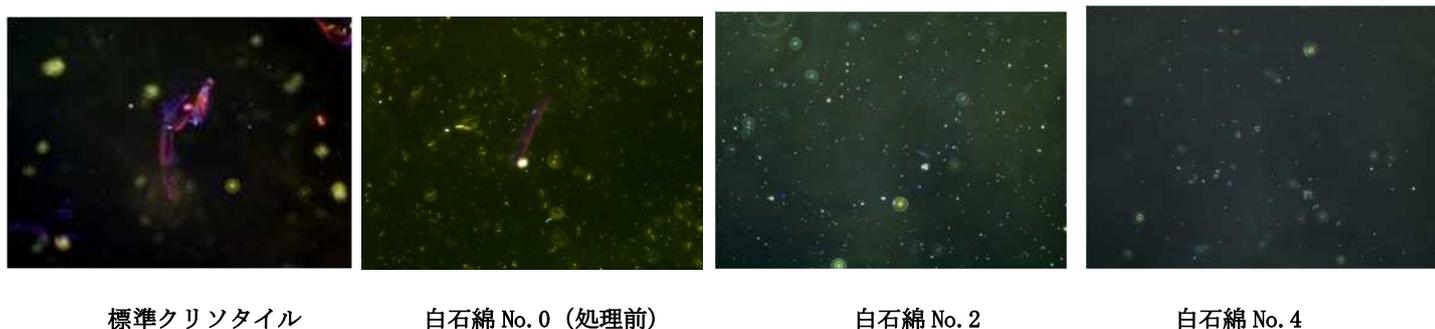


図 2.1 白石綿の F・CaSx による石棉減衰効果 (分散染色写真). No.0 (処理前) 含有率 8.9%; No.2 ピーク検出 含有率 0.1%; No.4 ピーク不検出 含有率 0.1%以下

(2) クリソタイル含有建材の分解処理

クリソタイル含有建材を消石灰溶液を加え磁球破砕処理を行い、さらに飛灰を原料とした多硫化カルシウム溶液を加え 1 ヶ月間養生した。結果を表 2.2 に示す。

表 2.2 アルカリ溶液による石綿破碎と F・CaSx 添加・養生効果

クリソタイル (建材)	OH 磁球破碎処理	OH 磁球処理＋ F・CaSx
試料番号	材齢 3 日	材齢 1 ヶ月
No.0	8.9 (%)	
No.0+F・CaSx		6.0 (%)
No.2	4.8 (%)	
No.2+F・CaSx		1.8 (%)
No.4	4.4 (%)	
No.4+F・CaSx		1.5 (%)

【試料説明】

No.0 : 破碎処理前試料 (飛散性アスベスト建材)

No.0+F・CaSx : 処理前試料に F・CaSx を添加

No.2 : 破碎時間 10 h 試料

No.2+F・CaSx : 10 h アルカリ溶液 (Ca(OH)₂) 破碎試料に F・CaSx を添加

No.4 : 20 h アルカリ溶液破碎試料

No.4+F・CaSx : 20 h 破アルカリ溶液碎試料に F・CaSx を添加

【試験方法】

水酸化カルシウム液 (pH11.5) を廃石綿重量の 3 倍添加後、ボールミルにて破碎攪拌。
(水酸化カルシウム溶液 (pH11.5) の上澄み液使用理由は、石綿含有量に影響を排除するため)

処理前石綿及び破碎処理完了試料から試料を等分に分け一方の試料に重量の 1/3 重量の F・CaSx を添加し各試料を湿潤密閉状態にて養生。

※ F・CaSx : 特別管理廃棄物(飛灰)を原料とした多硫化カルシウム

※ 実験中の現象として分析用試料採取に当り内部の減圧現象を確認

【結果】

アルカリ溶液だけを用いてアスベストを破碎処理すると、No.0 試料に比較して No.4 おいて 8.9%から 4.4%に半減し石綿繊維の減衰効果を確認した。

F・CaSx 添加すると、添加一ヶ月後において原綿 No.0 は 8.9%から 6.0%に減少した。各破碎試料 No.2、No.4 の材令 1 ヶ月における含有率は、1.8%、1.5%まで各々減衰した。

アルカリ溶液中における破碎処理において石綿減衰を確認したが、湿潤養生しても石綿減衰現象は顕著に進行しない。F・CaSx 溶液の添加によって石綿減衰現象は進行している。

F・CaS_x の石綿繊維減衰効果は標準 CaS_x と同様の石綿減衰効果を確認できた。
表 2.1 と表 2.2 を比較すると、消石灰を添加しアスベスト分解処理を行い、その後
F・CaS_x を加え養生するよりも、最初から F・CaS_x を加えアスベストの分解処理した
方が、完全にアスベストを分解できることが明らかになった。

(3) 飛灰・廃石膏を原料とした多硫化カルシウム溶液の製造条件のまとめ

飛灰を原料として製造した多硫化カルシウム溶液は、飛灰を用いないで製造した多硫
化カルシウム溶液と同等の石綿減衰効果を示した。従って、最適な製造条件は、平成 2
1 年度報告書(K2140)に記したように、飛灰、硫黄、消石灰、水をそれぞれ、1kg, 0.2kg,
0.1kg 及び 10kg を混合し、3~0.5MPa, 150℃で、反応時間は 15 分（昇温と冷却時間を
含めると 60 分）

であった。廃石膏を用いる多硫化カルシウム溶液の最適製造条件は、混合割合で飛灰 1、
硫黄 0.05、廃石膏 0.75、消石灰 0.025、水 4 である。

しかし、飛灰や廃石膏の種類によっては製造条件を変える必要がある。更に飛灰を原料
とした多硫化カルシウム溶液は、飛灰中のホウ素が混入することがある。従って、アス
ベストの常温分解を目的とするには、飛灰を用いないで硫黄、消石灰、水の混合物より
製造することが望ましい。

2. 2 多硫化カルシウム溶液のアスベスト材への吹付工法と評価方法の確立

多硫化カルシウム溶液を水で 4 倍（体積比）希釈し 4 回吹きつけ、原液総量が 1kg/m² なる
ようにした。この条件で、多硫化カルシウム溶液のアスベスト建材への噴霧・含浸施工
後、3 ヶ月まではアスベストの含有量は著しく減少し、28 ヶ月においては少し減少した。長
期間経過によるアスベスト含有量の減少割合が小さいのは内部に含浸した多硫化カルシウ
ム液が長期間の放置によって乾燥・析出するため、アスベスト含有率の低下は小さくなる
ためである。従って、噴霧後の効果的なアスベスト分解（減水効果）は湿潤状態において
進むと考える(表 2.3)。

表 2.3 多硫化カルシウム添加後磁球破碎によるアスベストの残存量（分散染色法）

試料	石綿含有量（多硫化 Ca 磁球処理） (%)	
	平成 20 年度試料 NANR-A0 含有量 (34%)	
クロトライト	(財) ○○環境科学検査協会	
No、2	1.5 % H21/10/6	0.1%以下 H22/1/16
No、6	1.4 % H21/10/6	
No、10	1.2 % H21/10/6	
試料	平成 20 年度試料 IKHS-A0 含有量 (9.6%)	
クリソタイル	(財) ○○環境科学検査協会	
No、2	0.5 % H21/10/6	0.1%以下 H22/1/16

No、6	0.1 % 以下 H21/10/6	
No、10	0.1 % 以下 H21/10/6	

2. 3 吹き付けにより飛散防止したアスベストの最適な除去法と運搬方法の確立

吹き付けアスベスト現場において、施工空間及び壁・床面に対して多硫化カルシウム溶剤を作業前に予備噴霧し非飛散性にした。同時に、多硫化カルシウム溶液のアスベスト減衰効果を利用した飛散防止アスベスト封じ込み工事可能となった。全ての工事は屋内負圧下で工事を実施したが、出入口シャッター・壁隙間からの流入速度が大きく空気流入口近くのアスベスト表面が揺らぐ現象が生じた。労基署と協議の結果屋内空気入れ替え量を1回流/Hに風量を調整した。飛散防止したアスベストを本アスベスト分解処理施設までの運搬方法を検討したが、現行法では専門業者しかできないので専門廃棄物処理業者に依頼しアスベスト最終処分施設までの運搬を依頼した。

2. 4. 吹き付け後のアスベストの含有率の動向と長期安定性の確立

平成18年2月に施工した〇〇技術センターX線室天井に施工されているクリソタイル(16f/l)は多硫化カルシウム施工後4.5年経過後も飛散は定量下限値(0.5f/l)以下であった。〇〇卸団地共同組合共同倉庫第3・2・1工区での噴霧処理後、30.7%含有のアスベス建材が3ヶ月経過後21%まで低下した(表2.4参照)。

表 2.4 〇〇卸団地共同組合共同倉庫第3・2・1工区のアスベスト含有率

採取場所 (石綿種類 ; アモサイト)	採取月日	含有量 (%)
共同倉庫 1・2・3 工区飛散防止工事前	平成 19 年 11 月 30 日	30.7 %
共同倉庫 1・2・3 工区飛散防止工事後 飛散防止工事後 (材令 30 日以内)	平成 20 年 02 月 10 日	22.0 %
共同倉庫 1・2・3 工区飛散防止工事後 飛散防止工事後 (材令 ≒ 3 ヶ月)	平成 21 年 05 月 26 日	21.1 %
共同倉庫 1・2・3 工区飛散防止工事後 飛散防止工事後 (材令 ≒ 3 ヶ月)	平成 21 年 05 月 26 日	17.8 %
共同倉庫 1・2・3 工区飛散防止工事後 飛散防止工事後 (材令 ≒ 28 ヶ月)	平成 22 年 06 月 04 日	18.2 %

2. 5 アスベストの分解のための最適反応時間の確立

21年度に吹き付けアスベスト建材の常温分解を、22年度に分解後の生成物を確認するために標準アスベストの分解を実施した。23年度は、①混合アスベスト建材の分解、②分解

後の養生によるアスベストの分解、③21、22年度で実施できなかったアスベストの分解を実施した。更に、多硫化カルシウムの効果を知るために、④硫黄を含まない水酸化カルシウム溶液を用いるアスベストの分解を行った。

2. 5. 1 混合石綿を使用した石綿減衰効果確認

表 2.5 石綿混合含有物の改質効果

分析項目		No.0	No.2		No.4	
		定量結果 (%)	X線回折分析	定量結果 (%)	X線回折分析	定量結果 (%)
混合試料	クリソタイル	5.8	ピーク検出	0.7	ピーク不検出	0.1以下
	アモサイト	6.4	ピーク検出	1.2	ピーク不検出	0.1以下
	クロシドライト	5.2	ピーク検出	0.6	ピーク不検出	0.1以下
	トレモライト/アクチノライト	0.2	ピーク不検出		ピーク不検出	

【試料説明】

No.0 : クリソタイル・アモサイト・クロシドライト・トレモライトの混合試料

No.2 : No.0 試料破砕時間 10 h 試料

No.4 : No.0 試料破砕時間 20 h 試料

【試験方法】

混合試料を磁球破砕

(加水量 : FCaSx 3 倍希釈水をアスベスト重量の 5 倍)

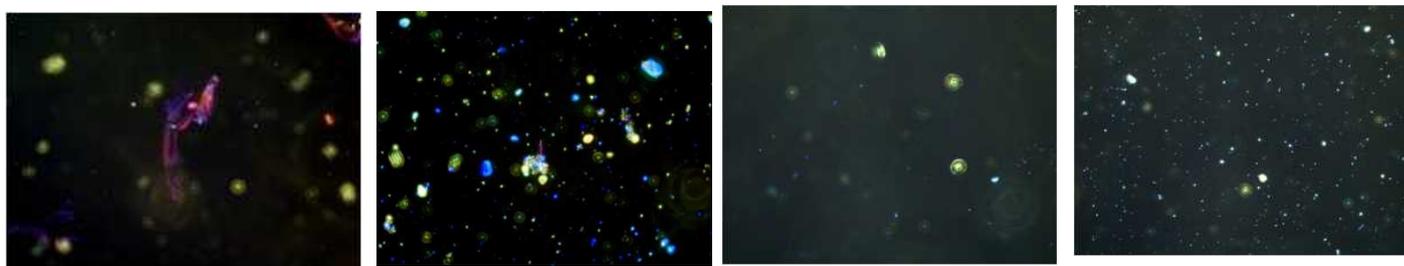
※ ボールミル 回転数 45 回転/min ミル内径 280 mm

※ アスベスト繊維の破砕試験中、試料採取時に内部圧力の減圧現象

【結果】(表 2.5、図 2.2)

No.2、No.4 試料の X 線回折分析において、何れもピークを観測しない原因として、No.0(トレモライト標準試料)試料の含有量が低い可能性が考えられる。混合石綿の分解前後の個々の分散染色法の結果を図 2.2 に示す。

i) クリソタイル(屈折率 1.550 倍率×400)



標準試料

No.0 (処理前)
ピーク検出 5.8%含有

No.2 ピーク検出
0.7%含有

No.4 ピーク不検出
0.1%以下

ii) アモサイト (屈折率 1.680)



標準試料

No.0 (処理前)
ピーク検出 6.4%含有

No.2 ピーク検出
1.2%含有

No.4 ピーク不検出
0.1%以下

iii) クロシドライト (屈折率 1.680)



標準試料

No.0 (処理前)
ピーク検出 5.2%含有

No.2 ピーク検出
0.6%含有

No.4 ピーク不検出
0.1%以下



標準試料

No.0 (処理前)
ピーク検出 0.2%含有

No.2 ピーク不検出
0.1%以下

図 2.2 石綿混合含有改質物の分散染色法による分解の確認

2. 5. 2 養生（湿潤）によるアスベスト含有量の変化

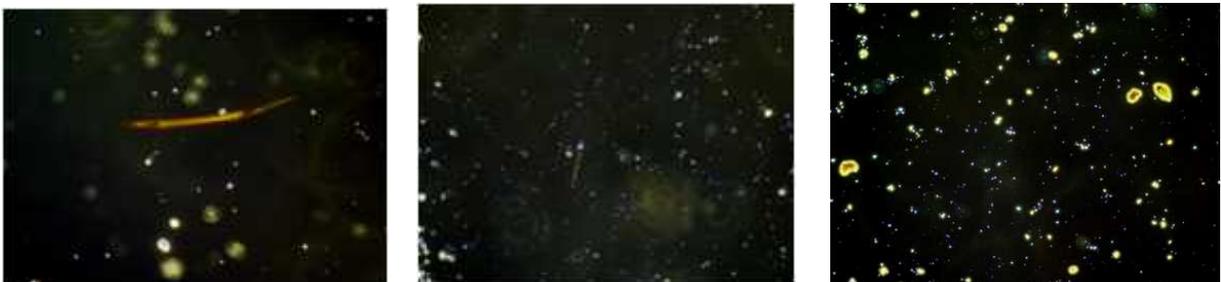
アスベストは 10 時間から 20 時間の分解処理によって、アスベスト含有率は 0.1%以下に減少した。しかし、アスベストの種類やアスベストの含有建材の種類、さらには分解処理条件においてアスベスト含有率は 0.1%以下にまで減少しないことがあった。従って、アスベスト含有率を 0.1%以下にまで低減するために再度分解処理するのではなく、養生（湿潤）によるアスベスト分解過程を粉末 X 線回折法(XRD)、分散媒染色法、走査顕微鏡法(SEM)で調べた。

【分解処理法と養生法】

製造した多硫化カルシウム液を 3 倍に希釈し、アスベストの 3 倍（重量比）を加えた。一定時間磁球分解処理を行い、その後試料をそのままビニール袋に一定期間湿潤状態で養生した。

(1) 分散染色法による建材中のアスベスト含有率

i) 【クロシドライト（青石綿）】

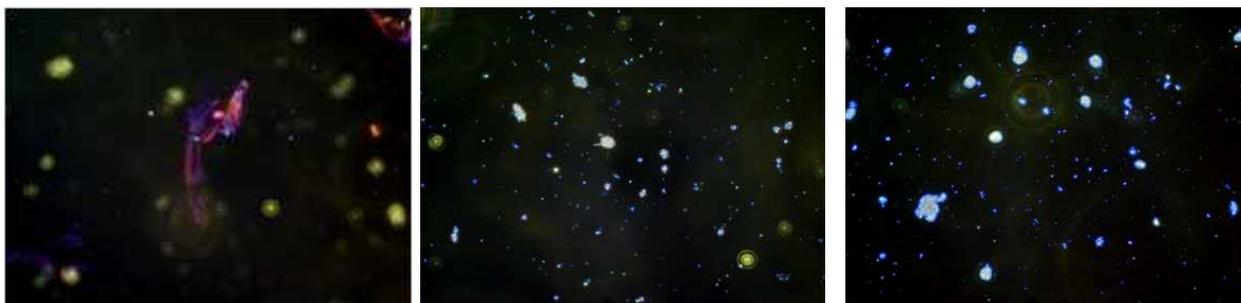


標準試料

No.2
ピーク検出 1.4%含有

No.2 材齢 11 ヶ月後
ピーク不検出 0.1%以下

ii) 【クリソタイル（白石綿）】



標準試料

No.4

No.4 材齢 11 ヶ月後

ピーク検出 0.5%含有

ピーク不検出 0.1%以下

2. 5. 3 その他のアスベストの分解処理

(1) トレモライト/アクチノライトの鋼球破碎 CaSx 処理

鋼球を用いてトレモライト/アクチノライトの多硫化カルシウム溶液による常温分解を行った。表 2.6 にその結果を示す。

表 2.6 トレモライト/アクチノライト分解処理

トレモライト/アクチノライト	定性(X線回折分析)	定量結果
No.0	ピーク検出	2.0%
No.2	ピーク不検出	0.1%以下
No.4	ピーク不検出	0.1%以下

【試料説明】

No.0 : 破碎処理前試料（トレモライト標準試料）

No.2 : 破碎時間 10 h 分解した試料

No.4 : 破碎時間 20 h 分解した試料

【試験方法】

アスベストを鋼球破碎

(加水量：FCaSx 3倍希釈水をアスベスト重量の5倍)

※ ボールミル 回転数 45 回転/min ミル内径 280 mm

※ アスベスト繊維の破碎試験中、試料採取時に内部圧力の減圧現象

【結果】

F・CaSx の石綿繊維減衰効果を確認することができた。

No.2、No.4 試料のX線回折分析において、何れもピークが観測されなかった。
No.0(トレモライト標準試料)試料では含有量が低いために、X線回折分析法では観測されなかったと考えられる。

2. 5. 4 アルカリ溶液中 (Ca(OH)₂、pH11.5) の石綿減衰効果

21年度に多硫化カルシウム溶液を添加後、磁球破碎同時処理を実施し、成果物としてアスベスト含有量 0.1%以下を確認した。22年度には、アスベスト繊維の減衰が破碎効果によるものか多硫化カルシウムの効果によるものか、何れの効果が大きいかを判断するために次の試験を実施し、23年度まで継続観察を行った。

【実験条件】

①アスベスト試料をアルカリ溶液中にて磁球破碎処理、②アルカリによる磁球破碎処理後多硫化カルシウム液を添加し、湿潤養生する。③多硫化カルシウム添加後磁球破碎する。上記3種の実験結果を比較した。

表 2.7 アルカリ溶液中の石綿破碎減衰と破碎試料の CaSx 添加後の石綿減衰効果

クリスタル	p H11.5+磁球破碎 (定性定量)						処理法
	定性	定量(%)	定性	定量(%)	定性	定量(%)	
試料番号	22/10/12		23/1/11(材令3ヶ月)		23/9/13(材令11ヶ月)		
No.0	ピーク検出	8.9					原綿処理前
No.0+CaSx	ピーク検出	5.6			ピーク検出	3.1	CaSx 添加
No.2	ピーク検出	5.1	ピーク検出	3.3	ピーク検出	4.4	破碎処理
No.2+CaSx	ピーク検出	2.5	ピーク検出	0.5	ピーク検出	0.3	CaSx 添加
No.4	ピーク検出	4.6			ピーク検出	4.5	破碎処理
No.4+CaSx	ピーク検出	2.1			ピーク検出	0.2	CaSx 添加

※ CaSx (多硫化カルシウム溶剤)

【試料説明】

- No.0 : 破碎処理前試料 (飛散性アスベスト建材)
- No.0+CaSx : 処理前試料に CaSx を添加, 粉碎なし。
- No.2 : アルカリ破碎時間 10 h 試料
- No.2+CaSx : アルカリ破碎 10 h 試料に CaSx を添加養生
- No.4 : アルカリ破碎時間 20 h 試料
- No.4+CaSx : アルカリ破碎 20 h 試料に CaSx を添加養生

【試験方法】

水酸化カルシウム液 (pH 11.5) の上澄み溶液を廃石綿重量の3倍添加後、ボールミルにて破碎攪拌。(水酸化カルシウム液不溶化物の石綿含有量に影響を排除するため上澄み液を

用いた)。

破碎処理した試料を等分に分け、一つはそのまま、もう一つの試料には重量の 1/3 の CaSx を添加しそれぞれを湿潤状態にて養生した。比較のために、アスベスト建材を多硫化カルシウム溶液を加えないで破碎処理した。

※ CaSx による破碎実験中の現象として、分析用試料採取時に当りボールミルの内部の減圧現象を確認した。

【結果】(表 2.7)

アルカリ破碎処理において、No.0 (処理前) 試料の 8.9%含有が No.2 試料は 5.1%、No.4 試料は 4.6%と減衰し石綿繊維の減衰を確認した。

湿潤養生の結果各々No.2・No.4 試料において時間経過によるアスベスト繊維の顕著な減衰は観測されなかった。

処理前 No.0 試料に CaSx を添加し破碎処理しなかった No.0+CaSx 試料では 8.9%から 5.6%まで減衰した。更に湿潤養生の結果、材齢 11 ヶ月にて 3.1%まで減衰した。

No.2 (10 時間破碎)試料に CaSx 添加した試料 (No.2 +CaSx) は 2.5%まで減衰し、湿潤養生の結果、材齢 11 ヶ月では 0.3%まで減衰した。

No.4 (20 時間破碎)試料に CaSx を添加した試料 (No.4 +CaSx) 2.5%まで減衰した。湿潤養生の結果材齢 11 ヶ月に 0.2%まで減衰した。

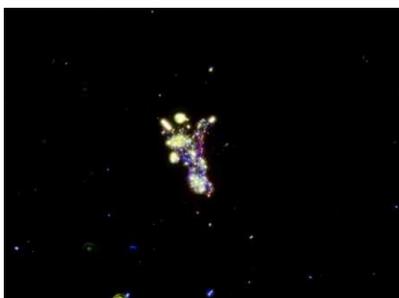
アルカリ溶液中の破碎処理にて石綿減衰を確認したが、時間経過による減衰は認められない。

アルカリ破碎処理後の試料に CaSx 添加した場合、材齢 11 ヶ月において急激なアスベスト繊維の減少を確認したが、含有量 0.1%以下まで到達しない。

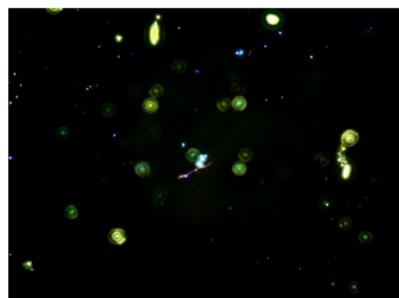
21・22 年度に実施したように多硫化カルシウム溶液中にてアスベスト繊維を破碎することで非アスベスト化 (アスベスト含有率 0.1%以下) が可能である。

1) 分散染色法による石綿繊維減衰の確認

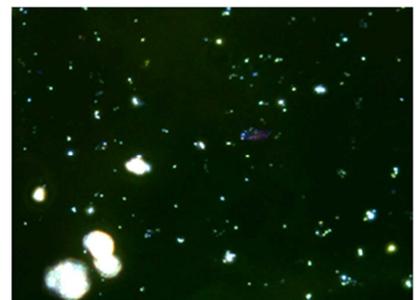
i) CaSx を添加しない場合 (アルカリ溶液だけの破碎効果)



No.0 粉碎前 含有率 8.9%

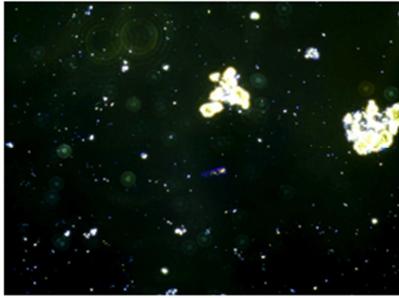


No.2 アルカリ溶液中粉碎
含有率 5.1%
ピーク検出 0.5%含有



No.4 アルカリ溶液中粉碎
含有率 4.6%
ピーク不検出 0.1%以下

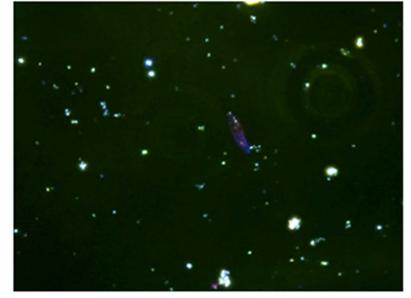
ii) アルカリ破碎後 CaSx を添加し養生した試料 (期間 11 ヶ月)



No.0 粉碎前 含有率 5.6%



No.2 含有率 0.3%



No.4 含有率 0.2%

2. 5. 5 まとめ

20 時間 (No.4) キルン内で反応させると殆どの建材に含まれるアスベストの含有率は 0.1%以下になった。しかし、白石綿や青石綿含有の建材では 20 時間の分解処理後でもまだアスベストが残存したが、長期間(11 ヶ月)湿潤養生することでアスベストの含有率は 0.1%以下になった。飛灰を原料として製造した多硫化カルシウム溶液でも同様な分解効果を確認できた。

3. アスベストの分解生成物の同定

多硫化カルシウム液を用いて磁球と一緒に常温で攪拌するとアスベストの含有量が 0.1%以下まで消失することが明らかになった。本実験では、処理後のアスベストの粉末 X線回折(XRD)測定を行い、アスベスト特有のピークの帰属とその変化、及び他のピークの出現による、アスベスト処理後の生成物の同定を行った。ただし、22 年度にいくつかの標準アスベストの分解後の XRD を報告したので、23 年度は①未報告のセピオライト (トレモライト 2%含有) の分解と同定、②アスベスト分解処理物の湿潤養生による生成物の変化、③分解性生成物の酢酸アンモニウムによる洗浄効果に焦点をおいて研究した。

3. 1 粉末 X線回折

アスベストを多硫化カルシウム液と一緒に磁球ボールミルを用いて攪拌した。X線回折ピークの帰属の複雑化を避けるために、まず標準(99%)のクリソタイル、クロシドライト、アモサイト、セピオライト (トレモライト 2%含有) について、5 時間～40 時間攪拌した。そのあと、アスベスト含有建材について同様の処理を行った。

3. 1. 1 標準セピオライト (トレモライト 2%含有) の分解生成物

分解処理後の XRD を図 3.1 に示す。クリソタイル、クロシドライト、アモサイトと同様

に、セピオライト（トレモライト 2%含有）もアスベスト特有のピークは分解によって消失した。代わりに CaCO_3 、 S 、 Fe_2O_3 が生成した。

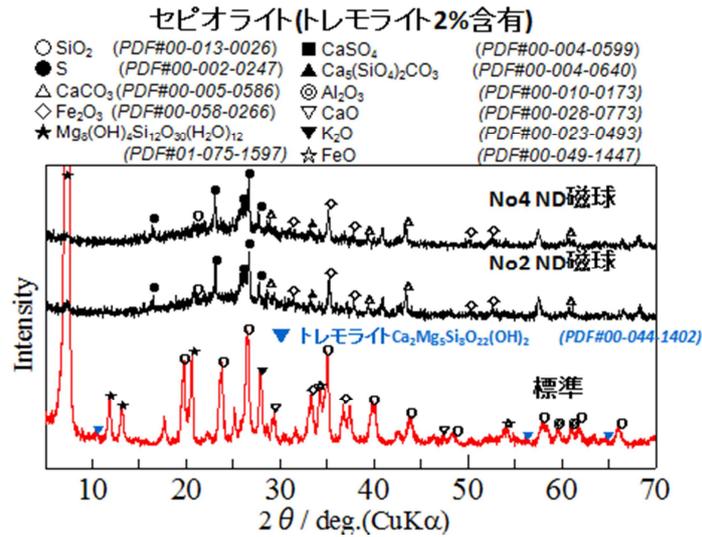


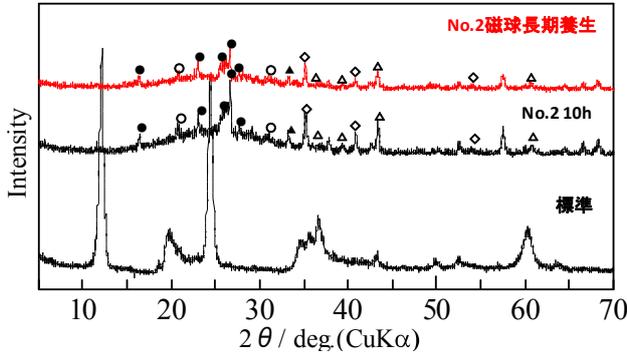
図 3.1 セピオライト（トレモライト 2%含有）の分解処理前と処理後の XRD

3. 1. 2 湿潤養生生成物

標準アスベスト及びアスベスト含有建材を多硫化カルシウム溶液で10時間分解処理し、試料をそのままビニール袋に入れて1ヶ月～12ヶ月間湿潤養生した。標準アスベスト（クリソタイル、クロシドライト）とアスベスト含有建材（白石綿、青石綿）の結果を図3.2に示す。10時間分解処理によってアスベスト繊維に起因するピークは消失した。しかし、第一ピークの近くに不明のピークが残った。分解処理後その試料を養生するとクリソタイル、アモサイトではそのピークは完全に消失した。しかし、クロシドライトでは不明なピークは養生によって減少するもののまだ若干残った。同様に、白石綿及び青石綿においても第一ピークの不明なピークは完全には消失しなかった。同一試料の分散染色法による結果を見るとアスベストは0.1%以下になっているので、第一ピーク近くの帰属不明のピークはアスベスト繊維以外の、処理過程における生成物と考えられる。このピークの除去は以下に述べるように酢酸アンモニウム溶液で試料を洗浄すると完全に消失した。

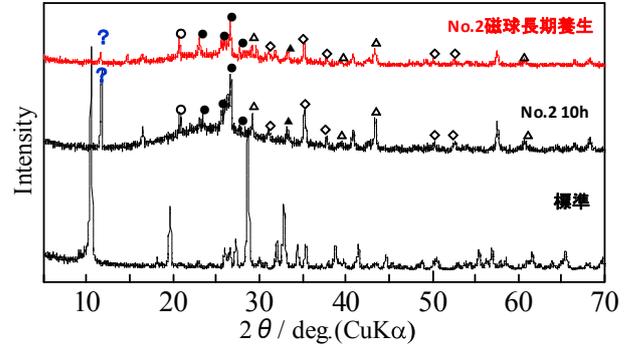
クリソタイル

- SiO₂ (PDF#00-001-0424)
- S (PDF#00-002-0247)
- △ CaCO₃ (PDF#00-005-0586)
- ◇ Fe₂O₃ (PDF#00-002-1165)
- Mg₅Si₄O₁₀(OH)₂ (chrysotile)(PDF#01-073-2378)
- CaSO₄ (PDF#00-004-0599)
- ▲ Ca₅(SiO₄)₂CO₃ (PDF#00-004-0640)



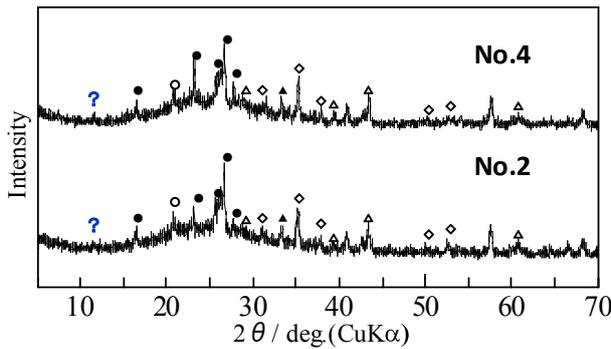
クロシドライト

- SiO₂ (PDF#00-001-0424)
- S (PDF#00-002-0247)
- △ CaCO₃ (PDF#00-005-0586)
- ◇ Fe₂O₃ (PDF#00-002-1165)
- Na₂Fe₅Si₈O₂₂(OH)₂ (crocidolite)
- CaSO₄ (PDF#00-004-0599)
- ▲ Ca₅(SiO₄)₂CO₃ (PDF#00-004-0640)



白石綿磁球処理・長期湿潤養生

- SiO₂ (PDF#00-001-0424)
- S (PDF#00-002-0247)
- △ CaCO₃ (PDF#00-005-0586)
- ◇ Fe₂O₃ (PDF#00-002-1165)
- Mg₅Si₄O₁₀(OH)₂ (chrysotile)(PDF#01-073-2378)
- CaSO₄ (PDF#00-004-0599)
- ▲ Ca₅(SiO₄)₂CO₃ (PDF#00-004-0640)



青石綿磁球処理・長期湿潤養生

- SiO₂ (PDF#00-001-0424)
- S (PDF#00-002-0247)
- △ CaCO₃ (PDF#00-005-0586)
- ◇ Fe₂O₃ (PDF#00-002-1165)
- Na₂Fe₅Si₈O₂₂(OH)₂ (crocidolite)
- CaSO₄ (PDF#00-004-0599)
- ▲ Ca₅(SiO₄)₂CO₃ (PDF#00-004-0640)

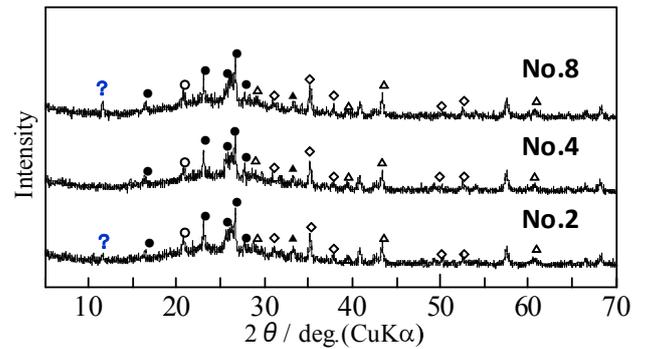


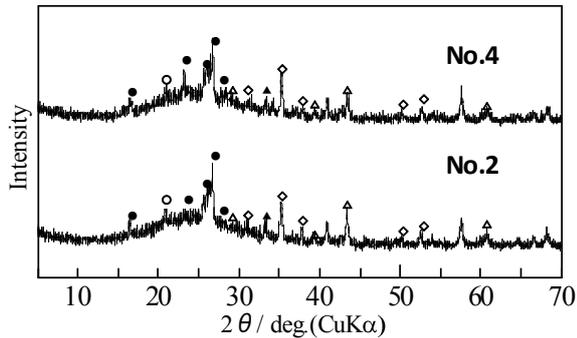
図 3.2 クリソタイル、クロシドライト、白石綿、青石綿の分解処理前と処理後の養生効果

3. 1. 3 酢酸アンモニウムで洗浄した分解処理物

白石綿、青石綿、茶石綿に多硫化カルシウム溶液を加えボールミルで攪拌した。処理後、湿潤養生した。XRD 測定前に酢酸アンモニウム溶液(0.1M)で洗浄した。結果を図 3.3 に示す。

白石綿磁球 長期湿潤養生 ? 酢酸アンモニウム処理

- SiO₂ (PDF#00-001-0424)
- S (PDF#00-002-0247)
- △ CaCO₃ (PDF#00-005-0586)
- ◇ Fe₂O₃ (PDF#00-002-1165)
- Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂ (chrysotile)(PDF#01-073-2378)
- CaSO₄ (PDF#00-004-0599)
- ▲ Ca₃(SiO₄)₂CO₃ (PDF#00-004-0640)



青磁球 長期湿潤養生 ? 酢酸アンモニウム処理

- SiO₂ (PDF#00-001-0424)
- S (PDF#00-002-0247)
- △ CaCO₃ (PDF#00-005-0586)
- ◇ Fe₂O₃ (PDF#00-002-1165)
- Na₂Fe₅Si₈O₂₂(OH)₂ (crocidolite)
- CaSO₄ (PDF#00-004-0599)
- ▲ Ca₃(SiO₄)₂CO₃ (PDF#00-004-0640)

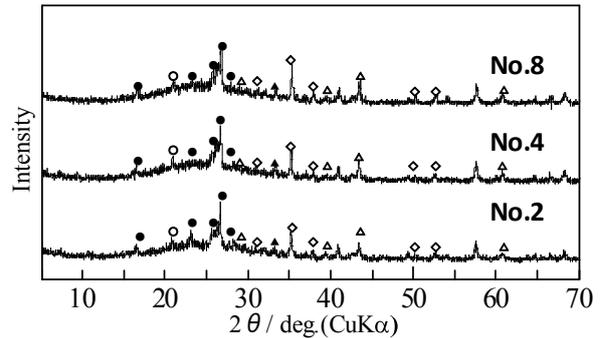


図 3.3 白石綿、青石綿の分解処処理後の養生、酢酸アンモニウム洗浄効果

白石綿あるいは青石綿を多硫化カルシウムで処理するとアスベスト由来のピークは消出し、炭酸カルシウム、硫黄、硫酸カルシウム、ケイ酸のピークが現れた。しかし、第一ピーク近くに帰属出来ないピークが現れた。このピークは湿潤養生によっても完全に消失しなかった。しかし、養生した試料を測定前に酢酸アンモニウム(0.1M)で洗浄すると完全に消えた。

3. 1. 4 まとめ

上記の結果より、分解処理後アスベストの第一ピーク近くに出現するピークは分解処理過程で生成した水に可溶は無機塩類と考えられる。従って、アスベストの分解を目的とした処理法としては、酢酸アンモニウム洗浄処理過程は不要と考える。飛灰を原料として製造した多硫化カルシウム液を用いたアスベスト分解では、22 年度報告したようにアスベスト建材中のアスベスト含有率を 0.1%以下にまで減少させた。しかも、飛灰を原料とした多硫化カルシウム溶液の方が、アスベストを効果的に分解した。これは飛灰中に含まれる金属イオン（鉄、銅など）が分解反応を促進していると考えられる。分解反応気候については後述する。

3. 2 X線吸収端近傍構造(XANES)スペクトル

多硫化カルシウム溶液を用いてアスベストを分解すると、主な分解生成物は XRD 測定の結果 CaCO₃、S、CaSO₄、SiO₂であった。しかし、分解生成物は処理時間に依存した。特に、本分解法では硫黄の酸化状態の変化が重要な要因と考えられるので、シンクロトロン放射光（佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター）を用いて硫黄の酸化状態を X線吸収端近傍構造(XANES)スペクトル法によって直接測定した。

3. 2. 1 硫黄の酸化状態分析

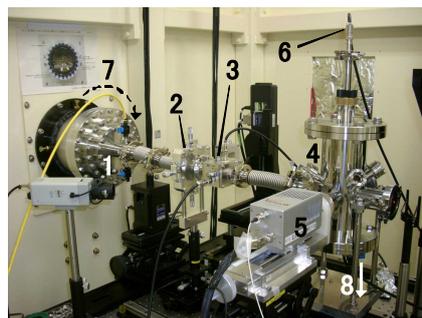
(1) 装置の概要

佐賀県立九州シンクロトロン光センターの11の装置の概要を図3.4に示す。ビームダクト出口から、スリット、入射X線強度を測定するI0イオンチャンバー、測定チャンバー、SDDを全て一体化した構造となっており、その中を大気圧をHeで置換する。XANESスペクトルは、SDDを用いた部分蛍光収量法(PFY)、及び転換電子収量法(CFE)により測定する。

本装置によって従来真空下で測定されていた軟X線吸収をHe大気圧下で測定が出来るようになった。その結果、蒸気圧が不明で真空下での測定では化合物の気化によりシンクロトロン装置に影響を及ぼすおそれがあるものでも、安全に装置にダメージを与えることなく測定が可能となった。、硫黄の場合は硫黄の酸化状態の混合物中でもそれぞれの酸化状態を測定することが出来る。

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。例えば、S(2471.3 eV), CaSO₃(2477.1, 2479.6 eV), CaSO₄ (2481.4 eV)。従って、標準硫黄化合物のピーク位置と試料のピーク位置の比較によって、簡単に試料中の硫黄の酸化状態が同定できる。

22年度に、標準硫黄化合物と純綿の処理済みアスベストのXANESスペクトルを報告した。23年度はアスベスト含有建材の処理後の生成物のXANESスペクトルを測定した(図3.5)。処理したアスベスト中の硫黄は予想されたように酸化されているが、全てCaSO₄でなくS、CaSO₃の硫黄酸化物の混合であり、処理法に依存することが分かった。Sは全てにおいて生成するが、磁球を用いて長時間処理するとSが減少し、CaSO₄の生成量が多くなる。鋼球で処理するとSとCaSO₄が主成分である。一方青石綿を長時間磁球処理してもCaSO₃の生成量が殆どであった。青石綿ではFeを含むためSは酸化されにくいことが分かる。更に、鋼球処理では、鋼球から鉄製分が溶出してきて、アルカリ性溶液中で処理物がドロドロの赤褐色になった。また、軟X線領域のXANESスペクトル測定によって、硫黄の酸化状態の混合物でも、それらを分離することなく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。



- 1: BL11ビームダクト
- 2: スリットチャンバー
- 3: I₀イオンチャンバー
- 4: 測定チャンバー
- 5: シリコンドリフト検出器(SDD)
- 6: 試料電流測定用端子
- 7: He導入口 8: He排出口

図 3.4 軟X線領域(2-4keV)用 XAFS 計測システム

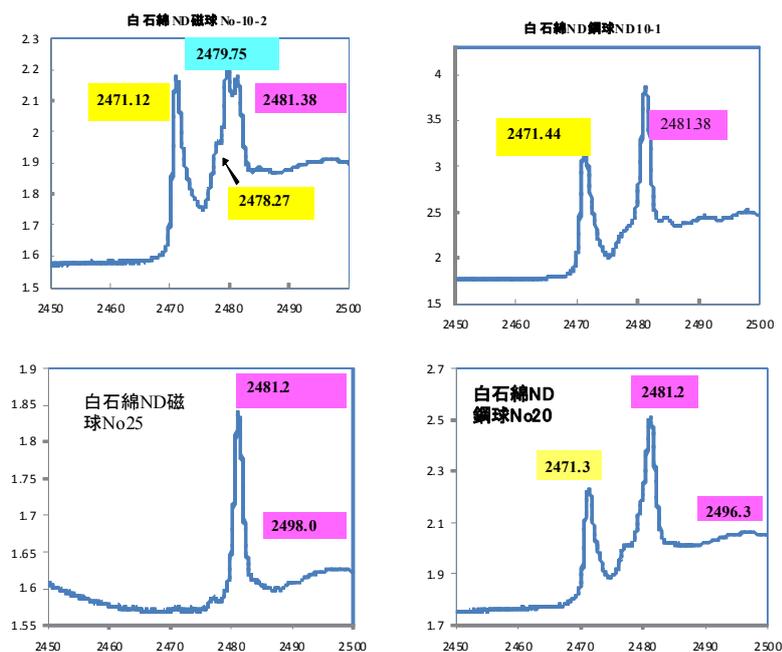


図 3.5 処理後の白石綿の XANES スペクトル。S(2471.3 eV), CaSO_3 (2477.1, 2479.6 eV), CaSO_4 (2481.4 eV)。

4. 走査型顕微鏡法によるアスベスト分解生成物の形態

多硫化カルシウム溶液で処理したアスベスト（純綿、アスベスト含有建材）の表面状態を走査型顕微鏡(SEM)でしらべた(図 4.1、4.2)。処理前のアスベストは細い針状の結晶であるが、表面は鱗状の結晶が成長していた。セピオライト（トレモライト 2%含有）では処理前後の SEM 写真を撮ることが出来た(図 4.2)。繊維状結晶はなくなり、他のアスベストと同様に鱗状の結晶が成長していた。また大きな繊維状の物質には繊維の中に入り込んで結晶が成長していることが明らかになった。即ち、多硫化カルシウム水溶液がアスベスト繊維の層間にインターカレートし、徐々にアスベスト繊維が破壊され、生成物の結晶が成長していることが予想される。これは、先に養生によってアスベスト含有率が減少することとも一致する。

白石綿と青石綿は純綿ほど綺麗な鱗状の結晶は成長していなかった。これは建材中の種々の共存物質によって多硫化カルシウム処理による結晶成長が妨げられていると考えられる。

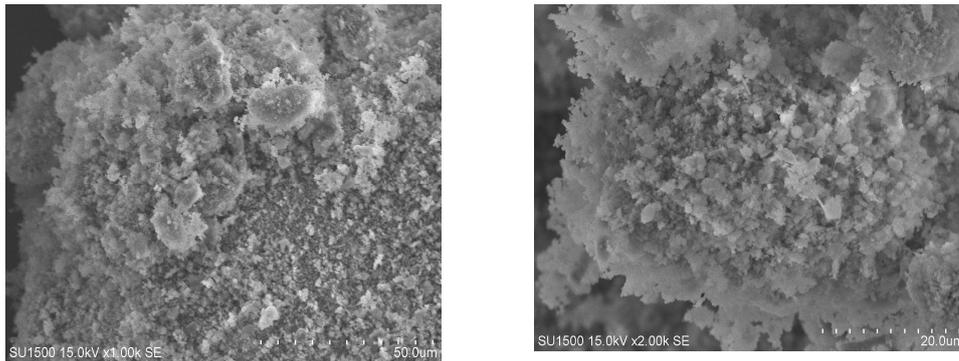


図 4.1 処理後のアスベスト（クリソタイル（左）とクロシドライト（右））の SEM 写真

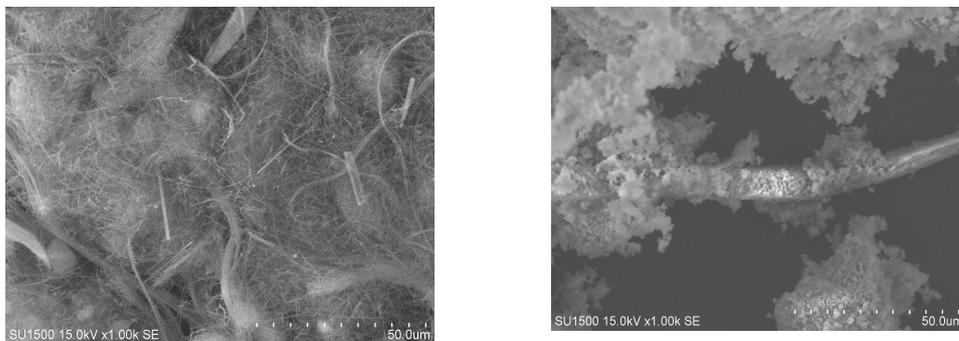


図 4.2 処理前（左）と後（右）のセピオライト（トレモライト 2%含有） SEM 写真

5. アスベストの分解反応機構

図 5.1 に示すように、アスベスト処理液中の多硫化カルシウムがアスベスト繊維内に貫入し徐々に空気酸化されて亜硫酸イオンや硫酸イオン(1.70 Å)となり、それらは、多硫化カルシウム液中に含まれる S^{2-} (2.44 Å)や S よりもイオン半径が大きいので、アスベスト結晶が徐々に破壊すると考えられる。

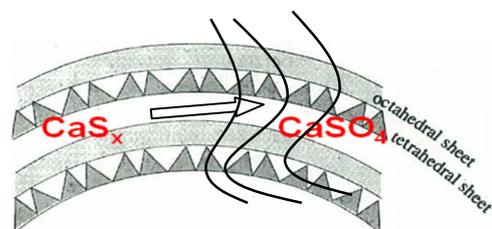
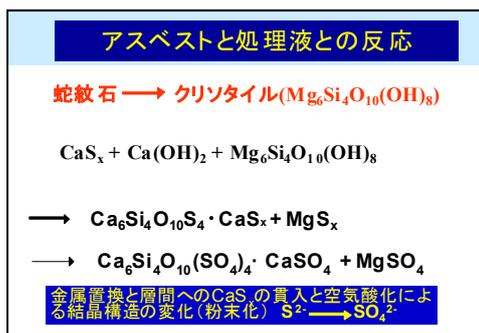


図 5.1 アスベストの分解反応機構。

6. 無害化処理過程から発生する残渣の再資源化

6. 1 本検討の概要

本研究で対象としている常温アスベスト分解工法の環境負荷、エミッションを最小化し、持続可能な処理技術として普及させるためには処理過程から排出される残渣（副産物）の有効利用技術を併せて開発することが重要となる。平成 21 年度は、① アスベスト分解処理済みの建設廃棄物（処理済固形物）、② 飛灰を用いた多硫化カルシウム溶液の製造過程から発生する余剰溶液（多硫化カルシウムを含む溶液）の再資源化可能性を検討することを目的として、それぞれの基本的特性に基づいて利用可能性について検討を行った¹⁾。平成 22 年度は、前年度の成果に基づいてより具体的な再資源化用途、工法の開発を目的として、①処理済固形物の粒状化処理による地盤材料としての利用、②飛灰を用いた多硫化カルシウム溶液の製造過程から発生する余剰溶液（多硫化カルシウムを含む溶液）の重金属不溶化特性の検討、を実施した²⁾。

平成 23 年度は平成 22 年度に引き続き、石炭灰などの細粒分から構成される副産物材料の再資源化技術として適用される粒状化処理³⁾の処理済固形物への適用性の検討を行っている。特に、セメントの配合条件、造粒時間を変えて造粒し粒度試験や粒子の破碎強度の測定を実施し、粒子特性の観点から適切な造粒条件を明らかにすることを目的とした。

6. 2 配合と造粒時間が造粒物の粒度分布に及ぼす影響

6. 2. 1 使用材料および実験方法

(1) 処理済固形物

本研究で使用した試料は、クリソタイル（白石綿）を含有する資材を鋼球を用いて破碎をしながら多硫化カルシウムを含新用いて常温分解処理を行い、アスベスト含有量が検出限界（0.1%）以下となっていることを確認した処理物を使用した。

処理物の外観を図 6.1、基本物性を表 6.1 にそれぞれ示す。重金属の溶出量、含有量の観点からはいずれも基準を満たすものであり、地盤材料としての適用が有害物質の含有・溶出の観点からは可能であると判断している。液性限界、塑性限界が高く水分保持性が高いことが特徴的であるが、図 6.2 の粒径加積曲線に示すとおり細粒分含有率が 90.7%、かつ 5 μm 以下の含有率が 35%程度と破碎処理を実施している影響で、細粒分主体の構成となっていることが水分保持性が高い要因となっている。よって、脱水処理が困難であり、流出や乾燥状態では飛散のおそれがあるなど地盤材料としての利用が難しく、粒度の改善が求められる。

化学組成をみると、処理過程に用いる鋼球の影響により鉄分が多く含有している。多硫化カルシウム由来の硫黄が残留していることから環境条件によっては硫化水素の発生が懸

念される。また、本試料では見られないが、場合によっては建材に含まれる重金属の溶出可能性もある。これらの問題に対し、粒状化を行うことで、セメント固化によるハンドリングの改善や重金属の溶出抑制効果、pH をアルカリ側に維持することによる硫化水素の発生抑制効果が期待できる。



図 6.1 処理済固形物の外観

表 6.1 処理済固形物の基本物性

項目	単位	測定値
土粒子密度	g/cm ³	2.75
初期含水比	%	220.6
粒度分布		
砂分	%	9.3
細粒分	%	90.7
液性限界	%	174.5
塑性限界	%	130.1
pH	-	8.01
主要化学成分	Fe, Ca, S, Si 等	
土壌溶出量試験		
鉛	mg/L	N.D.
カドミウム	mg/L	N.D.
ヒ素	mg/L	N.D.
セレン	mg/L	N.D.
六価クロム	mg/L	N.D.
土壌含有量試験		
鉛	mg/kg	N.D.
カドミウム	mg/kg	68.4
ヒ素	mg/kg	15.1
セレン	mg/kg	51.5
六価クロム	mg/kg	65.5

N.D.は定量下限値未満であることを示す

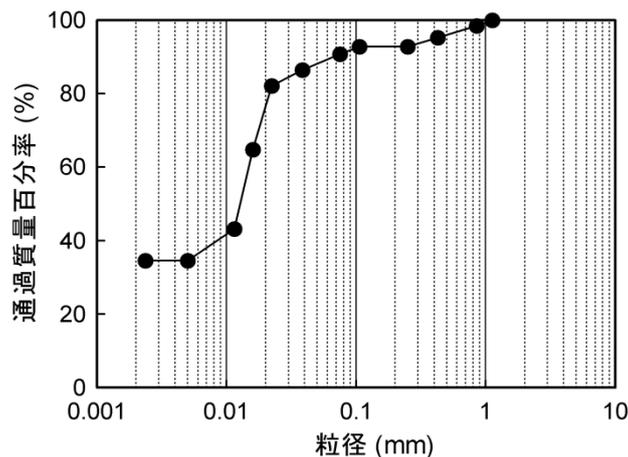


図 6.2 処理済固形物の粒径加積曲線

(2) 粒状化処理

湿式破碎処理した無害化処理物を 110℃条件で乾燥させ、団粒化している画分を粒径 2 mm 以下に調整した。その後、所定量の水を加えてソイルミキサーで 30 rpm の条件で 30 秒間攪拌した後、所定量の普通ポルトランドセメント（住友大阪セメント（株）製）を添加し回転ミル装置で攪拌することで粒状化を行った。本試料は前述したように保水性が高く、実際の処理過程において乾燥させることは想定しにくい、適切な配合条件を同定するという観点から、一旦乾燥させた後、含水比を調整するという手順を採用した。実験条件を表 6.2 に示す。なお、表中における「造粒時間」は造粒を促進するために回転ミル装置で混合物を攪拌した時間として定義している。

表 6.2 各ケースにおける実験条件

試料	配合（無害化処理物 に対する質量比）（%）		造粒時間 （時間）
	水	セメント	
A	70	10	12
B	80	10	12
C	90	10	6
D	90	10	12
E	90	10	24
F	90	20	12
G	100	10	12

(3) 造粒物の粒度分布試験

造粒物は、水分、セメントの配合、セメント添加方法、造粒時間の影響によって、造粒物の粒径や造粒度が変化すると予想される。それぞれの条件下での粒度状態を把握し、造粒条件が粒径に及ぼす影響を評価するために、作製した造粒物を対象に土の粒度試験（JIS A 1024）に準じた粒度試験を行った。ただし、造粒によって団粒化した粒子の破碎は行わ

ず、見かけの粒度を測定している。

6. 2. 2 実験結果とその考察

(1) 造粒物の配合が粒度に及ぼす影響

作成した造粒物の外観を図 6.3 に示す。表 6.2 に示した造粒条件は予備試験によって概ね造粒が可能な条件から設定しているため、いずれのケースにおいても粒子の材料特性は異なるものの、造粒自体は実施することができた。

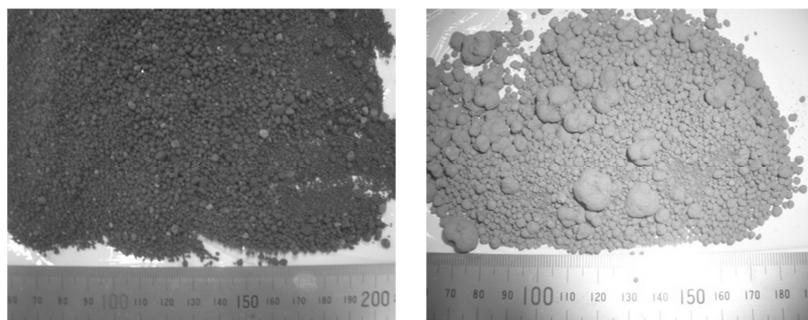


図 6.3 造粒物の外観 (左：試料 B【水 80%・セメント 10%・12 時間造粒】，右：試料 D【水 90%・セメント 10%・12 時間造粒】)

図 6.4 に条件 A、B、D、G で作製した造粒物の粒度分布を示す。これらの条件は同じセメント添加量、造粒時間で水添加量を変化させたものである。いずれの条件においても平均粒径は mm オーダーとなっている。図 6.2 に示した処理前の状態と比較すると平均粒径が 2 オーダー程度大きくなっており、造粒処理がこれらの配合・条件で適切に行われていると判断できる。

水分量が造粒物の粒度分布に及ぼす影響を考察すると、水分量が 70%、80%のケースでは平均粒径が 1 mm 前後で大きな違いが見られないが、90%、100%と増えるにつれ平均粒径がそれぞれ 2.2 mm、9.7 mm と顕著に増加している。これは水添加量が多くなり、塑性指数に近い含水比状態になると粒子同士が相互に付着しやすく、造粒しやすい状態になるためである。なお、水添加量が 110~130%の範囲においても試験を実施したが、造粒物が相互に付着して塊状になり、造粒が適切に行われなかった。水 80%加えたケースでは均等係数が 3.1 であるのに対し 100%加えたケースでは一部の造粒物の過度な団粒化の進行により均等係数も 9.1 と相対的に高い値を示し、均一度が低くなり、粒度幅の広い造粒物が作製されることが確認された。

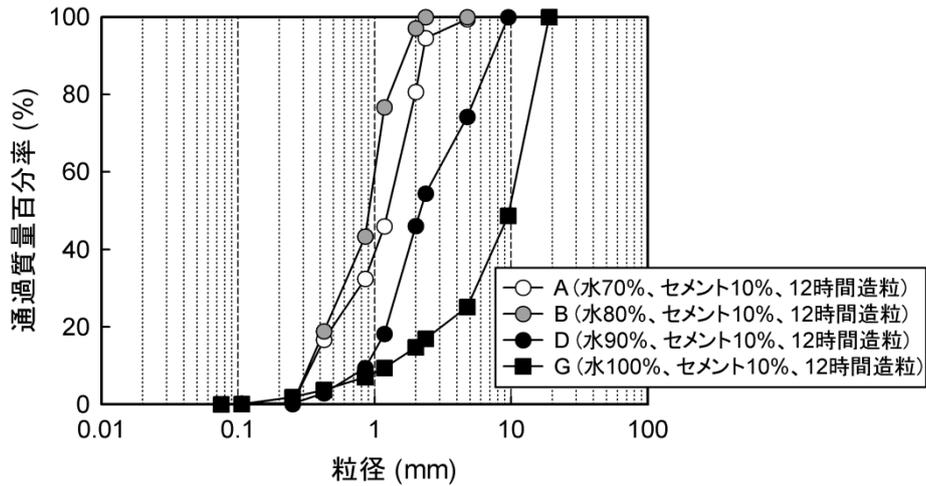


図 6.4 水添加量が粒径に及ぼす影響

図 6.5 に条件 C、D、E、F で作製した造粒物の粒度分布を示す。水添加量 90%、造粒時間 12 時間でのセメント添加量が造粒物の粒径に及ぼす影響をみると、D（セメント添加量 10%）と F（同 20%）の平均粒径はそれぞれ 2.2 mm、2.1 mm と差異はみられなかった。これは、前述したとおり攪拌開始時の試料のコンシステンシーに影響を及ぼす水添加量が造粒物の粒径を支配し、セメント添加量の影響は比較的小さいためであるといえる。

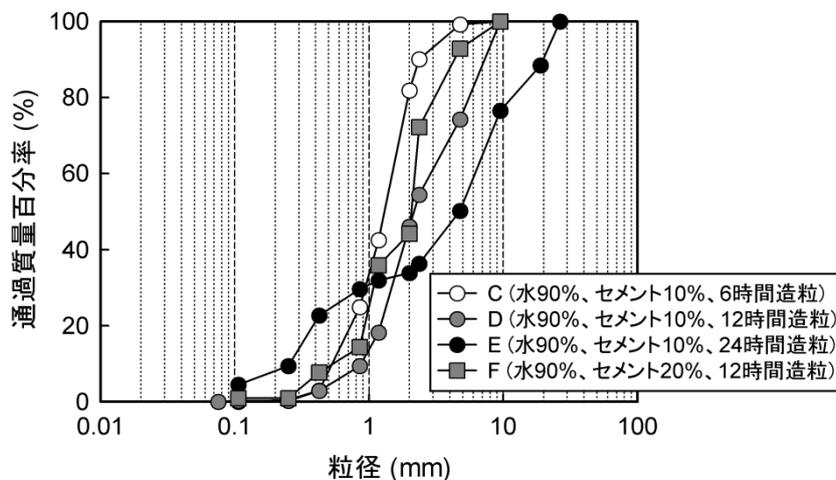


図 6.5 セメント添加量が粒径に及ぼす影響

(2) 造粒時間が粒度に及ぼす影響

図 6.5 に示した結果のうち、配合が同じで造粒時間が異なる C（造粒時間 6 時間）、D（同 12 時間）、E（同 24 時間）の結果を比較すると、造粒時間が 6 時間、12 時間、24 時間と長くなるにつれ平均粒径がそれぞれ 1.3 mm、2.2 mm、4.7 mm と増加する結果になった。また、24 時間造粒を行ったケースでは、均等係数が 25 と極めて高い値を示した。これは、造粒時間に応じて平均粒径が徐々に造粒が進行する一方で、長時間の造粒、水和反応の進行によって試料の含水比が低下すると、造粒時の摩擦による破碎も進行して細粒分が増加

し、結果として均等係数が大きくなったといえる。

6. 3 セメントの添加方法・添加量が造粒物の強度に及ぼす影響

6. 3. 1 使用材料および実験方法

(1) 使用材料・粒状化処理

使用材料、および造粒方法については 6.2 で示した方法と同様の方法に準じた。ただし、セメントの添加量を 10~40%の範囲で変化させるとともに、水、およびセメント添加方法を以下に示す 3 つの方法を採用した。

I：乾燥状態の処理物に水を添加し攪拌した後、セメントを粉体状で添加

II：セメントを水と混合しスラリー状にしたものを添加

III：総添加量の半量をスラリー添加・攪拌後、半量を粉体添加

本シリーズの実験条件を表 6.3 にまとめる。水添加量 90%、セメント添加量 20%、造粒時間を 3 時間に設定した場合の添加方法による造粒物の粒度分布への影響を図 6.6 に示す。いずれのセメント添加方法でも造粒物の平均粒径 1.2~1.5 mm 程度、均等係数 3.0 前後の均等な造粒物が作製された。よって、セメントの添加方法自体が造粒物の粒度分布に及ぼす影響はほとんどないと判断できる。

表 6.3 実験条件

試料 No.	添加率(%)		添加方法	養生期間(日)
	水	セメント		
H	90	20	I	39
I		10	II	13
J		20	II	13
K		20	II	39
L		20	III	39
M		20	III	13
N		30	III	13
O		40	III	13

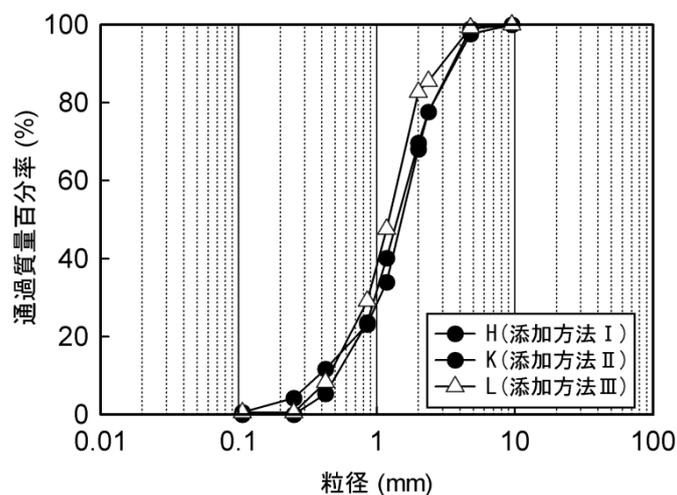


図 6.6 水・セメント添加方法が粒径に及ぼす影響

(2) 単粒子強度試験

造粒物は粒子自体が人工的に製造されるため、地盤材料として利用する場合その粒子の物理特性を把握することが重要である。本試験では圧縮試験装置を用いて粒子が破砕するときの荷重を計測し、単粒子破砕強度 (=破砕時荷重/粒径の 2 乗) で粒子強度を評価した

6. 3. 2 実験結果とその考察

(1) セメントの添加方法による影響

セメントの添加方法が異なる試料 H、K、L の粒径と破砕時荷重の関係を図 6.7 に示す。図中に示す破線は単粒子破砕強度に換算した値である。試料 H は他に比べ強度が小さく、特に粒径の小さい造粒物は非常に小さい値を示した。粒径が小さい造粒物は水分保持量が少なく、セメントの水和反応が促進されにくいこと、粉体添加により部分的に団粒化しセメントが均質に混合されないこと等が挙げられ、強度が低く造粒物の品質にばらつきが生じる点で。セメント全量を粉体添加する方法は問題があるといえる。

次に全量スラリー添加した試料 K と半量をスラリー添加した試料 L を比較すると、試料 L (添加方法 III) は造粒物の単粒子破砕強度が 1.0~2.0 MPa に分布しているが、試料 K (添加方法 II) は 2.0 MPa を超える造粒物も存在し、試料 L よりも粒子強度が高く分布している。

次に粒子強度をより詳細に調査する目的で、高い粒子強度が確認できた試料 K と L の 50 粒子ずつを対象に測定した破砕強度の分布を図 6.8 に示す。前述した通り、平均値は試料 K の方が高いものの、破砕強度 10% 値については 0.6~0.7 MPa 程度で大きな差異はない。よって、セメントをスラリー状態で添加することによって粒子強度の観点からは適切な造粒物が製造することができるといえる。

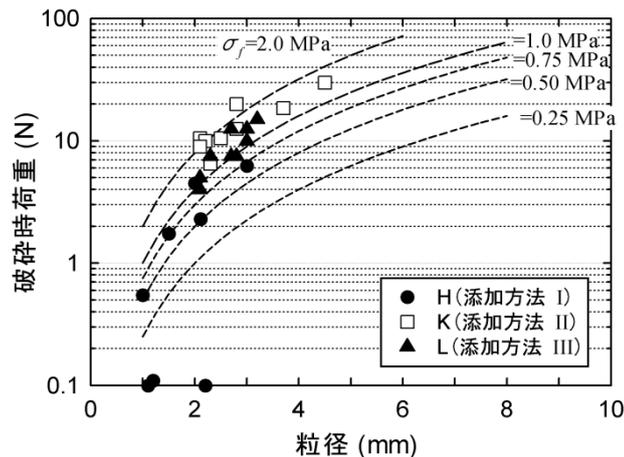


図 6.7 添加方法が造粒物の破砕時荷重に及ぼす影響

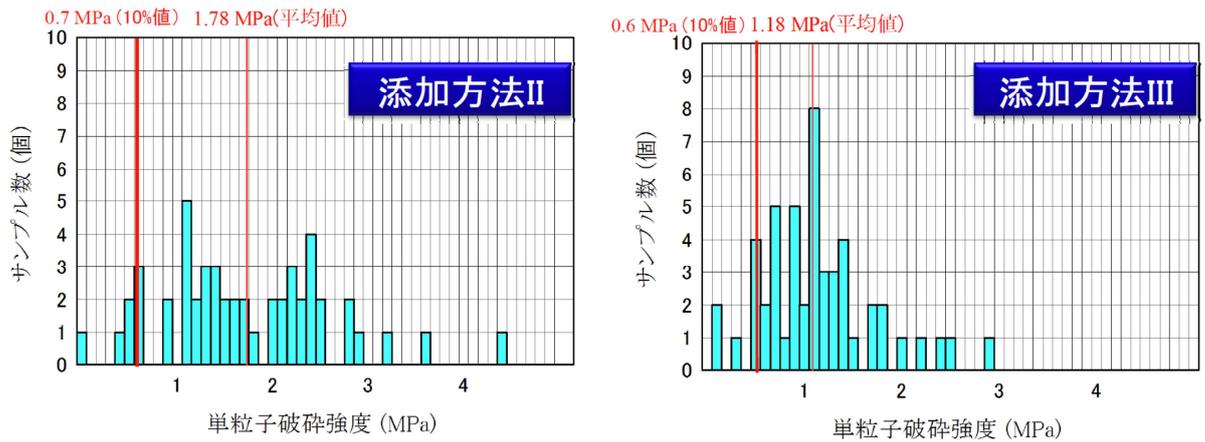


図 6.8 添加方法による造粒物破砕強度の分布（養生 39 日、セメント添加量 20%）

(2) セメント添加量による影響

図 6.9 にセメント添加量、方法が異なる試料 I、J、M、N、O の粒径と破砕時荷重の関係を示す。いずれも養生 13 日後の測定結果である。

セメント添加方法 II、養生日数 13 日で、セメント添加量が 10% と 20% で異なる試料 I と J の粒子強度を比較すると、I の粒子強度は主に 0.5~1.0 MPa に分布しているが、J は 1.0~2.0 MPa に分布しており、セメント添加量 10% と 20% で粒子強度の発現に顕著な差異が出るのがわかる。一方で、セメント添加量 20、30、40% で異なる M、N、O を比較すると大きな相違は見られない。これは、加えた水量との関係からセメント添加量 20% で十分な水和硬化反応が生じ、これ以上の添加は粒子強度の改善に効果的ではないといえる。これらのことから、本固形物に対する造粒時の適切なセメント添加量は 20% であるといえる。

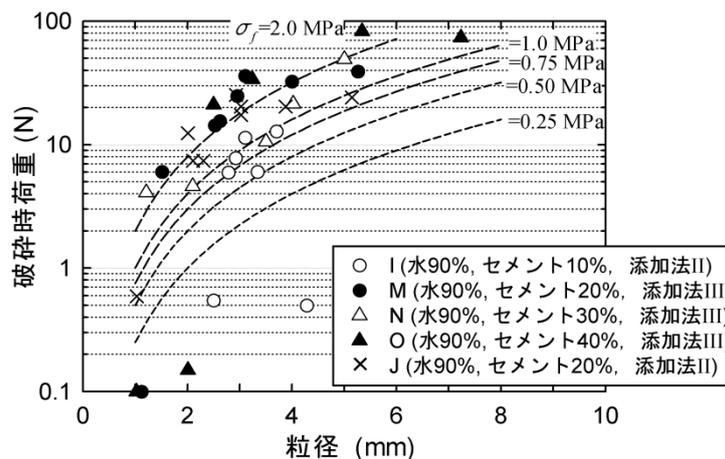


図 6.9 セメント添加量が造粒物の破砕時荷重に及ぼす影響

(3) 水浸による影響

造粒物の適切な利用環境と耐久性を評価することを目的に、試料 J を対象に水浸養生を

行い、水浸期間が破碎時荷重に及ぼす影響を評価した。試験結果を図 6.10 に示す。

水浸によって明確な粒子強度の低下傾向が確認され、10 日間の水浸によって、破碎強度が 0.5~1.0 MPa 程度にまで低下しており、低下率は 25~75% に達している。これは、造粒対象となる処理済固形物が細粒分で構成されていることから造粒物自体の吸水率が 87% と非常に高い値となっており、水の吸収によって軟化したためである。このような強度低下傾向に加え、本材料は硫黄を高い濃度で含有していることから、硫化水素の発生抑制の観点からも水浸状況での利用は避けることが望ましいといえる。

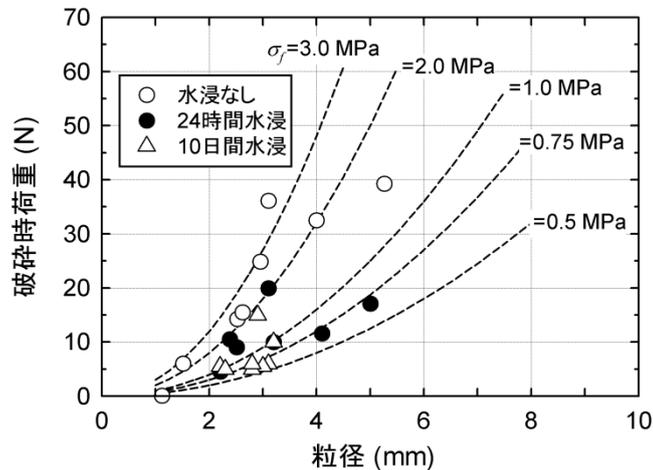


図 6.10 水浸が造粒物の破碎時荷重に及ぼす影響

6. 4 本章のまとめ

本章では、アスベスト無害化処理済みの建設廃棄物（処理済固形物）の建設資材、地盤材料としての再資源化可能性を検討することを目的として、固形物の粒状化処理物の基本的特性の評価を行った。特に、水やセメントの配合条件、造粒時間を変えて粒状化処理を行い、粒度分布や単粒子破碎強度の観点から適切な造粒条件を明らかにすることを目的とした。得られた結果を以下にまとめる。

- 1) 処理済固形物の用途開発として、セメント・水と混合し粒状化処理を行い、造粒物の粒子強度及び溶出挙動を評価することで、地盤材料としての利用可能性を検討した。無害化処理物は細粒分を多く含んでおり、ハンドリングが難しい。また処理過程で用いる硫黄分が残留しており、硫化水素の発生や、セメント固化の抑制等が懸念される。無害化処理物にセメント 10%以上、塑性限界よりやや低い程度の水を混合して造粒することで、平均粒径数 mm 程度の造粒物が製造できることが確認された。
- 2) 湿潤状態の処理物にセメントを粉体混合する造粒方法においては、水添加量が増加すると処理物のコンシステンシー特性が変化し、造粒物の平均粒径が大きくなる傾向が確認された。一方、長時間の造粒を実施すると造粒物の破碎も並行して進行することから、均等係数が大きくなる。

- 3) 造粒処理においてセメントをスラリー添加することで、造粒物の平均的な単粒子強度が大きく改善しうる。セメント添加量を大きくしたケースの強度改善状況を評価した結果、セメント添加量は20%が適切であることが示された。
- 4) 造粒時の粒径調整の可能性、強度の発現状況を踏まえると、造粒を行う条件は、水添加量90%、セメント添加量20%（スラリー状態での添加）、造粒時間3～12時間が適切な方法である
- 5) 造粒物を最大10日間連続的に水浸することによって、破碎強度が0.5～1.0 MPa程度の値に低下することが確認された。長期の水浸による強度や耐久性への影響、および配合の再検討による吸水性の低下が課題として挙げられる。
- 6) 造粒物からの六価クロムの溶出量自体も基準値以下であった。造粒物のpHは硫化水素の発生しにくいpH=9以上であったことから、硫化水素の発生ポテンシャルも低下することが期待される。

【参考文献】

- 1) 乾 徹・岡本和大・勝見 武・守安弘周・服部朋寛 (2010)：建設廃棄物系焼却灰の処理過程から発生した二次副産物の有効利用，第45回地盤工学研究発表会平成22年度発表講演集，地盤工学会，pp.2005-2006.
- 2) 田端正明・勝見 武・乾 徹・庄野章文・納富啓一・大塚義一 (2011)：常温処理済アスベストの安全・安定化に関する研究 (K22096)，平成22年度循環型社会形成推進科学研究費補助金報告書，pp.35-45.
- 3) 吉本憲正・兵動正幸・中田幸男・村田秀一・本郷孝・大中 昭 (2005)：地盤材料としての造粒石炭灰の粒子特性，材料，Vol. 54, No. 11, pp.1111-1116.
- 4) 例えば，遠藤和人・中川美加子・肴倉宏史・井上雄三・井 真宏・杉原元一 (2010)：廃石膏・石灰系地盤改良における硫化水素ガス発生ポテンシャル試験に関する考察，第9回地盤改良シンポジウム論文集，日本材料学会，pp.181-184.

6. 5 加圧成型品の性能実験

アスベストの無害化処理生成物の上記造粒化による再資源化に加えて、加圧成型による再資源化を目的として、加圧成型装置による成型実験を実施して土木建材として用途の可能性を検討した。尚、配合は成果物に消石灰を0%・10%添加する成型体を作成した。



加圧成型装置



製作供試体

加圧成型条件

加圧	600 kgf/cm ²
加圧時間	30sec
含水率	6 %
成型寸法	50 mm × 50 mm × 25mm
消石灰添加量	0% 及び 10% (重量比)

4 - i) 1 軸圧縮強度試験

圧縮試験機



供試体部分拡大



1 軸圧縮強度試験

消石灰 10% 添加試料

供試体番号	質量(g)	B 1 (mm)	B2(mm)	H(mm)	荷重(g)	強度(N/mm ²)
1	41.4	23.8	24.2	49.8	606	10.3
2	43.6	25.0	25.0	49.9	641	10.2
3	44.6	25.3	25.2	49.9	460	7.1

平均	—	—	—	—	—	9.2
----	---	---	---	---	---	-----

消石灰無添加試料

供試体番号	質量(g)	B 1 (mm)	B2(mm)	H(mm)	荷重(g)	強度(N/mm ²)
1	37.6	22.3	25.1	50.0	348	6.1
2	34.9	22.1	23.9	50.0	330	6.1
3	36.9	22.6	24.8	50.1	370	6.5
平均	—	—	—	—	—	6.2

1 軸圧縮強度試験による破壊状況

消石灰添加試料



無添加試料



4 - ii) 吸水率試験

消石灰 10%添加試料

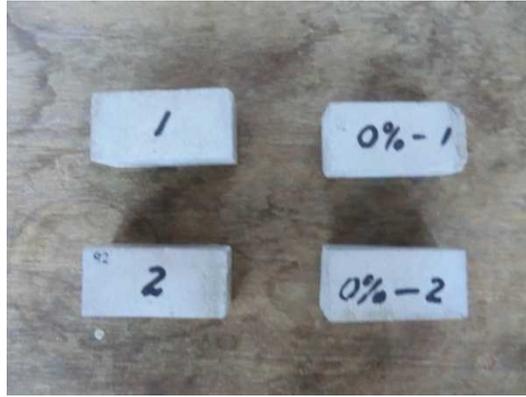
試料番号	吸水後重量 (g)	乾燥重量 (g)	吸水率 (%)
1	51.3	37.7	36.1
2	50.2	37.2	34.9
平均	—	—	35.5

消石灰無添加試料

試料番号	吸水後重量 (g)	乾燥重量 (g)	吸水率 (%)
1	48.2	33.5	43.9
2	47.9	33.8	41.7
平均	—	—	42.8

消石灰添加試料

無添加試料



【結果】

非アスベスト化成果物に消石灰 0%（無添加）・10%添加後加圧成型体を製作した。成型試験機の規模から、成型体 50 mm × 50 mm × 25mm の大きさの試料を製作した。

試料の性能 一軸圧縮強度 吸水率

無添加試料 一軸圧縮強度 6.2 N/mm² 吸水率 42.8%

10%添加試料は一軸圧縮強度 9.2 N/mm² 吸水率 35.5%

成型体の初歩的性能を得ることができた。今後の課題として使用目的による最適配合・成型圧力等の最適条件の確立。及び物理的性能試験を必要とするが、土木建材としての使用が可能である。

7. アスベスト処理法および処理物の安全性試験

7. 1 硫化水素ガスの発生について

【目的】

平成 21・22 年度に報告した CaSx の重金属溶出防止性能確認に関連して、CaSx 使用による硫化水素ガス発生の可能性について硫酸還元菌を用いて調べた。

【試験方法】

CaSxを環境に負荷した場合における硫化水素ガスの検討では、1000mL の DURAN 瓶に黒土を 10g 添加した。それに硫酸還元細菌用の培地を 100mL 注入した。そして無菌条件では蒸留水を 10mL、有菌条件では硫酸還元菌が棲息する地下水を 10mL 加え、容器内の空気を窒素で置換した（表 7.1）。その後に CaSx を 1% 及び 10% 添加し、ねじ口をキャップで密栓した（図 7.1）。試験は 25℃ の恒温槽で静置し、1 か月後に培養液中の pH

を pH メータで分析した。また、容器内の硫化水素ガスは検知管により簡易分析する。

表7.1 ガス発生試験で使用した硫酸還元細菌用培地

NH ₄ Cl	1.0g
Na ₂ SO ₄	1.0g
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.1g
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.2g
MgSO ₄ ·7H ₂ O	2.0g
乳酸ナトリウム	3.5g
K ₂ HPO ₄	10g
蒸留水	1200ml



図 7.1 硫化ガス発生試験状況

【結 果】

実験開始、及び約1ヶ月後における硫化水素ガス濃度ならびにpHを示す。実験開始時におけるヘッドスペース中の硫化水素濃度はCaSxを1%添加した場合で4ppm、10%添加した場合で10ppmを示し、pHは6.8であった。一方、約1ヶ月後ではCaSxの添加量および硫酸還元菌の有無に関わらず、ヘッドスペース中の硫化水素は0.1ppm以下（検出限界以下）となっており明確な差異は認められなかった。

pHについては微生物が存在する場合の方が5付近と小さくなっており、微生物の作用により有機酸等を生成したものと考えられた。菌が存在しない場合においても若干pHが低下しているが、これは多硫化カルシウム溶液が土壌空隙中の酸素と反応し、硫酸を形成したものである。以上のことからCaSxによる硫化水素ガス発生は、添加時に多く発生しその後は土壌への吸着あるいは土壌中の重金属と結合することでほとんど発生しないものと考えられた（表7.2）。微生物が共存する方が1ヶ月後のpH低下

は大きいので、この濃度の範囲（CaSx (1-10%)）では微生物の活動もほとんど抑制されていないと考えられる。労働安全衛生法における作業環境の硫化水素濃度は5 ppm 以下に規制されている。高濃度(10%)で密閉状態では、CaSx添加直後では環境基準を超えた。従って、作業環境においては低濃度(1%)の使用と十分な換気が必要である。

表7.2 CaSx 添加による硫化水素ガス濃度およびpH 変化

CaSx添加量 [%(液/土壌)]	微生物添 加	実験開始時 硫化水素濃度 [ppm] (pH)	1ヶ月後 硫化水素濃度 [ppm] (pH)
1	無	4 (6.8)	0.1 以下 (6.1)
1	有	4 (6.8)	0.1 以下 (5.3)
10	無	10 (6.8)	0.1 以下 (6.1)
10	有	10 (6.8)	0.1 以下 (5.1)

7. 2 メダカによる生物毒性試験

化学物質の安全性・有害性のテストとしてメダカによる試験法がある（生物毒性試験法）。アスベスト含有建材を多硫化カルシウムで処理し、アスベスト含有率を0.1%以下に低減させた。続いて処理物に消石灰を加えて固化し成型物を造った（縦25 mm、横50 mm、高さ50 mm）。成型物の安全性をテストするために、メダカ（天然メダカ）10匹が水槽（縦22 cm、横36 cm、高さ26 cm、20ℓ）で10日以上生き続けていることを確認後、水槽にアスベスト分解処理済み固形成型物を入れた。メダカは30日経過しても1匹も死亡していない。水槽のpHは6.8であったが、徐々にpHが上昇した。30日経過後ではpH7.6であった。しかし、メダカは元気である。水槽のpHが徐々に上昇するのは、処理物に消石灰を添加して固めるために、消石灰が溶け出しているためと考えられる。

8. 東日本大震災発生による瓦礫中のアスベスト調査

東日本大震災で堆積した大量の瓦礫中にアスベスト建材が混在している可能性を考え、岩手県山田町及び大槌町・大船渡市・陸前高田市の現地調査を実施した。津波被害状況は想像を絶する状況にあり、集積場には大量の瓦礫が集積され自然発火した痕跡を確認した。集積場には多量に疑石綿含有建材と考えられる廃棄物が多数混在していた。又、僅かであるが飛散性アスベストラシキ建材も土中から一部露出しているのを観察した。

被災地では、アスベスト非含有建材と含有建材の識別集積、まして非飛散性アスベスト建材と飛散性アスベスト建材を種別して集積場に仮置することは、現状において不可

能なものと推察した。

岩手県山田町、陸前高田市の瓦礫集積場にて、疑飛散性アスベストは持ち帰りに危険性を有するために採取せず、6種類の疑非飛散性アスベスト建材を採取した。

瓦礫仮置場状況



仮置集積作業



採取試料（疑非飛散性アスベスト建材）



瓦礫拡大写真



採取したスレート材、分析結果アスベスト含有建材と確認された試料 ○



8. 1 粉末X線回折法及び分散染色法による建材中のアスベスト含有率

6種類の採取試料（スレート・石膏ボード・外壁材）についてアスベストの含有量及び多硫化カルシウム溶液による常温分解処理後アスベスト含有量を調べた。試料中にはクリソタイルが7.2%含有されており、10時間の処理によってアスベスト含有量は0.1%以下に減少した。以下に粉末X線回折（図8.1）と分散染色法（図8.2）の結果を示す。

岩手県山田町スレート

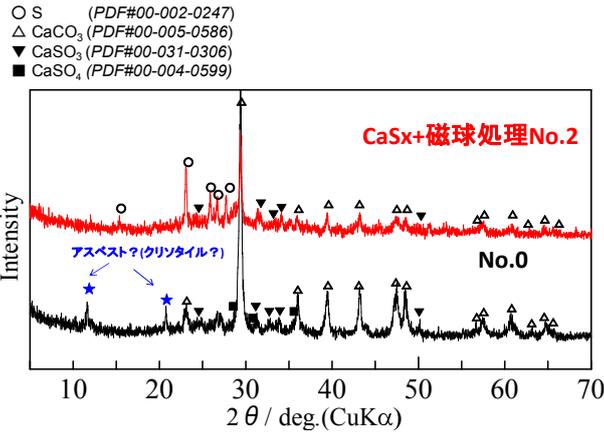


図 8.1 集積場で採取した試料の分解処理前後の XRD

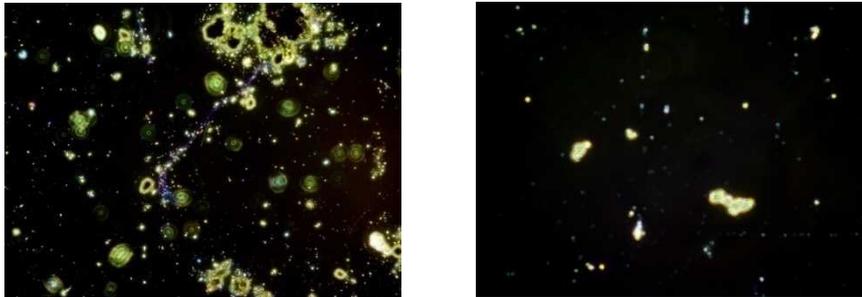


図 8.2 集積場で採取した試料の分解処理前後の分散染色法によるアスベスト含有量の分析。倍率、400 倍。左、処理前（含有率 7.2%）；右、処理後（0.1%以下）。屈折率、1.550

9. 総括

平成 23 年度の研究計画及び方法（1. 5, 1. 6 参照）について達成した研究成果は次ように要約できる。

- ① 飛灰を原料として多硫化カルシウム溶液を製造した。飛灰中の重金属は固定化され、溶出は環境基準以下となった。製造した多硫化カルシウム溶液を用いて白石綿（8.9%クリソタイル含有）を分解処理した。アスベストの含有量は攪拌反応時間 10 時間、20 時間でいずれも 0.1%以下になった（分散染色法）。飛灰を原料として製造した多硫化カルシウム溶液は、飛灰を用いないで製造した多硫化カルシウム溶液と同等の石綿減衰効果を示した。
- ② 多硫化カルシウム溶液を水で 4 倍（体積比）希釈し 4 回吹きつけ、原液総量が 1kg/m² なるようにした。この条件で、多硫化カルシウム溶液のアスベスト建材への噴霧・含浸施工後、3 ヶ月まではアスベストの含有量は著しく減少し、28 ヶ月においては少し減少した。

長期間経過によるアスベスト含有量の減少割合が小さいのは内部に含浸した多硫化カルシウム液が長期間の放置によって乾燥・析出するため、アスベスト含有率の低下は小さくなるためである。従って、噴霧後の効果的なアスベスト分解（減水効果）は湿潤状態において進むと考える。

- ②きつけアスベスト現場において、施工空間及び壁・床面に対して多硫化カルシウム溶剤を作業前に予備噴霧し非飛散性にした。同時に、多硫化カルシウム溶液のアスベスト減衰効果を利用した飛散防止アスベスト封じ込み工事可能となった。飛散防止したアスベストを本アスベスト分解処理施設までの運搬方法を検討したが、現行法では専門業者しかできないので専門廃棄物処理業者に依頼しアスベスト最終処分施設までの運搬を依頼した。
- ④平成 18 年 2 月に施工した〇〇技術センターX 線室天井に施工されているクリソタイル (16f/l)は多硫化カルシウム施工後 4.5 年経過後も飛散は定量下限値(0.5f/l)以下であった。〇〇卸団地共同組合共同倉庫第 3・2・1 工区での噴霧処理後、30.7%含有のアスベス建材が 3 ヶ月経過後 21%まで低下した。
- ⑥20 時間キルン内で反応させると殆どの建材は含まれるアスベストの含有率は 0.1%以下になった。しかし、青石綿含有建材では 20 時間の分解処理後でもまだアスベストが残存したので、長期間湿潤養生することでアスベストの含有率は 0.1%以下になった（分散染色法）。粉末 X 線回折法(XRD)、走査型電子顕微鏡法(SEM)、X 線吸収端近傍構造(XANES)法によって、アスベスト分解生成物の同定を行った。炭酸カルシウム、硫黄、珪酸、硫酸カルシウムが主たる生成物であった。
- ⑦ アスベスト分解処理物の用途開発 –実用化に向けた適切な処理条件の検討–
セメント添加による造粒化を行った。セメントをスラリー添加することで、造粒物の平均的な単粒子強度が大きく改善した。セメント添加量は 20%が適切であった。配合条件に制限はあるものの地盤材料として使用する粒径、単粒子破碎強度を有する粒状物を製造することが可能になった。硫黄を含むが、造粒物の pH は 9 以上であったので、硫化水素の発生の可能性は低いと考えられる。
- ⑦アスベスト分解物を原料として製造した成型固形物をメダメダカ 10 匹がいる水槽へ入れその影響を調べた。30 日経過しても 1 匹もメダカは死亡しなかった。土壌中還元菌による多硫化カルシウム溶液からの硫化水素は確認されなかった。
- ⑧東日本大震災後瓦礫集積場で採取したスレート・石膏ボード・外壁材のうち、スレートにアスベストの含有を確認し、多硫化カルシウム溶液で分解処理し含有率が 0.1% 以下となった。

10. 研究成果発表

(1) 論文

田端 正明(代表者)

1. Abdul Ghaffar, Masaaki Tabata, Farhana Mazher and Azhar Mashiathullah, High dechlorination of PCBs catalysed by carbon under mild conditions. *Environmental Chemistry Letters*, 2012, 10(2), 171-176
2. Abdul Ghaffar, Masaaki Tabata, Farhana Mazher, Azhar Mashiathullah, Catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls on activated carbon. *Current Catalysis*, 2012, 1, 14-18.
3. Abdul Ghaffar, Masaaki Tabata, F. Mazher, A. Mashiathullah, A new method of catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls. *Chemistry for Sustainable Development*, 2011, 19, 495-499.
4. Abdul Ghaffar and Masaaki Tabata, Enhanced dechlorination of chlorobenzene compounds on fly ash: effects of metals, solvents and temperature. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2010, 3(2), 179-190.
5. Abdul Ghaffar, Masaaki Tabata, Jun Nishimoto, A History of Metal Accumulation at Kawazoe Area of Ariake Bay, Japan. *J. of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 9 (2), 369-384.
6. Abdul Ghaffar, Masaaki Tabata, Jun Nishimoto, A Comparative Metals Profile of Higashiyoka and Kawazoe Sediments of Ariake Bay, Japan, *J. of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 9(9), 1443-1459.
7. Abdul Ghaffar, Masaaki Tabata, Optimized catalytic dechlorination of chlorobenzene compounds on fly ash; role of metals, aqueous/organic solvents and temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 86, 152-158.
8. Abdul Ghaffar, Masaaki Tabata, Catalytic dechlorination of aromatic chlorides using fly ash under mild conditions; effects of metals; mixed solvents and temperature. *Chemistry for Sustainable Development*. 2009, 17, 7-14.
9. Abdul Ghaffar, Masaaki Tabata, Dechlorination of p-nitrochlorobenzene by using the fly ash; effects of metals; mixed solvents and temperatures. *Reaction Kinetics & Catalysis Letters*, 2009, 97(2), 35-41.
10. Abdul Ghaffar, Masaaki Tabata, Dechlorination/detoxification of aromatic chlorides using fly ash under mild conditions. *Waste Management*, 2009, 29, 3004-3008.
11. Masaaki Tabata, Abdul Ghaffar, Jun Nishimoto, Accumulation of metals in sediments of Ariake bay, Japan. *J. of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 8(10), 937-949.
12. Abdul Ghaffar, Masaaki Tabata, Yui Eto, Jun Nishimoto, Koichi Yamamoto, Distribution of heavy metals in water and suspended particles at different sites in Ariake bay, Japan. *J. of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 7(7), 3065-3081.
13. Masaaki Tabata, Abdul Ghaffar, Shingo Homi, Yuchi Hayami, Takaharu Hamada, Kiochi Yamato, Masumi Kooriyama, Change in the total iron concentration and environment at coastal area of the Ariake Bay. *A research Project of Saga University on Ariake Bay*, 2008, 5, 54-58.
14. Masaaki Tabata, Abdul Ghaffar, Yui Eto, Jun Nishimoto, Koichi Yamamoto, Distribution of heavy metals in interstitial waters and sediments at different sites in Ariake bay, Japan, *J. European Water Association E-Water*, 2007, 6, 1-24.

勝見 武、乾 徹（共同研究者）

1. 乾 徹・岡本和大・勝見 武・守安弘周・服部朋寛（2010）：建設廃棄物系焼却灰の処理過程から発生した二次副産物の有効利用，第 45 回地盤工学研究発表会平成 22 年度発表講演集，地盤工学会，pp.2005-2006.
2. 遠藤和人・中川美加子・肴倉宏史・井上雄三・井 真宏・杉原元一（2010）：廃石膏・石灰系地盤改良における硫化水素ガス発生ポテンシャル試験に関する考察，第 9 回地盤改良シンポジウム論文集，日本材料学会，pp.181-184.

3. Inui, T., Oya, Y., Plata, H., Katsumi, T., and Kamon, M. (2009):
Speciation and mobility assessment of heavy metals in the coastal MSW incinerator ash landfill, *Journal of ASTM International*, Vol.6, No.8, Paper ID JAI102166.
4. 吉本憲正・兵動正幸・中田幸男・村田秀一・本郷孝・大中 昭 (2005) : 地盤材料としての造粒石炭灰の粒子特性, *材料*, Vol. 54, No. 11, pp.1111-1116.

(2) 学会発表

1. 田端正明ら(2011) : XRD およびXANES 法によるアスベスト常温分解生成物の同定と分解機構の研究、第22回廃棄物資源循環学会研究発表会, 廃棄物資源循環学会, 要旨集、p. 505-6. 平成22年11月3-5日、東京.
2. 田端正明ら (2010) : 多硫化カルシウムを用いるアスベストの常温分解・無害化に関する研究, 第21回廃棄物資源循環学会研究発表会, 廃棄物資源循環学会, 要旨集、p. 573-4, 平成22年11月 4-6 日、金沢.
3. 山田 陽ら (2011) : アスベスト含有建材無害化処理物の有効利用可能性の検討, 第 46 回地盤工学研究発表会, 地盤工学会, 平成 23 年 7 月 7 日発表予定
4. 田端正明ら (2010) : 多硫化カルシウムを用いるアスベストの常温分解・無害化に関する研究, 第21回廃棄物資源循環学会研究発表会, 廃棄物資源循環学会, 要旨集、p. 573-4, 平成22年11月 4-6 日、金沢.
5. 田端正明、庄野章文、納富啓一、アスベスト繊維の常温化学分解法に関する研究、日本化学会年会、近畿大学、2010 年 3 月 26-29,
6. 乾 徹・岡本和大・勝見 武・守安弘周・服部朋寛 (2010) : 建設廃棄物系焼却灰の処理過程から発生した二次副産物の有効利用, 第 45 回地盤工学研究発表会平成 22 年度発表講演集, 地盤工学会, pp.2005-2006.

(3) 特許

1. 吉弘直彦、納富啓一、飛灰を用いた固化剤及びその固化剤を用いた固化方法、特願 2009-171395
2. 吉弘直彦、納富啓一、固化剤及びその固化剤を用いた固化方法、特願 2009-171400

1 1 . 英文概要

・研究課題名 = 「Studies on Chemical Decomposition of Asbestos at Room Temperature and Safety Reuse of the Decomposed Asbestos as New Materials」

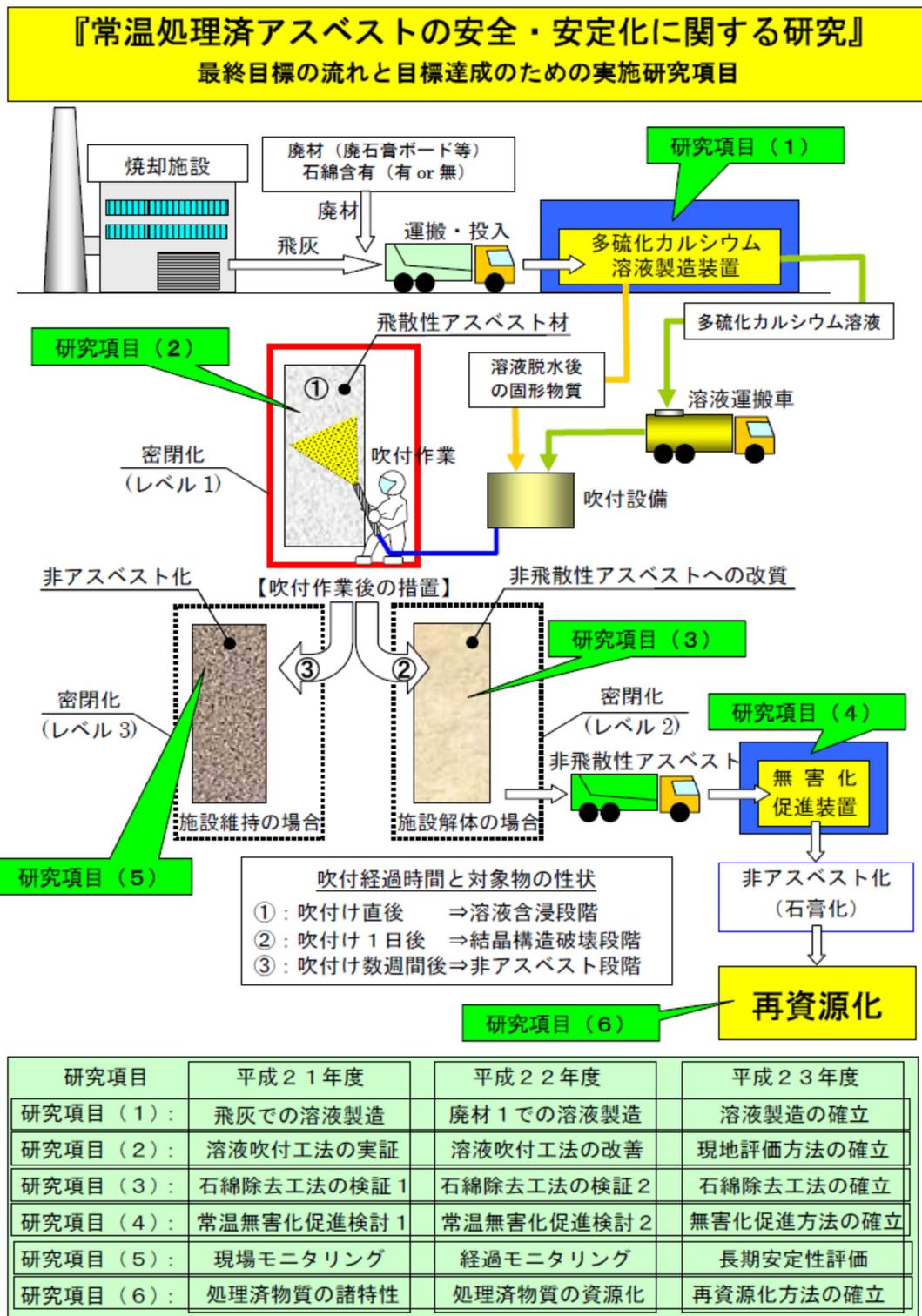
・研究代表者及び所属 = Masaaki TABATA (Saga University)

・共同研究者 = Takeshi KATSUNMI, Toru INUI (Kyoto University), Akifumi SHONO, Keiichi NOTOMI (Kankyo Anetos, Co. Ltd.), Yoshikazu OHTSUKA (Okumura Gumi, Co. Ltd.)

・要旨 (200 語以内) = Calcium polysulfide solution which was prepared by heating a mixture of calcium hydroxide, sulfur and water with fly ash at 140-180 °C and 10 MPa for 1-2 hours suppressed air born fibers of asbestos by the spray application of it and the asbestos fibers gradually decreased. Furthermore the asbestos fibers were broken down by more than 99.9 % after mixing of the asbestos with the calcium polysulfide solution in a rotating reaction vessel with balls. The decomposition of asbestos was confirmed by a phase contrast microscope, an X-ray diffraction (XRD), X-ray absorption near edge structure (XANES) and a scanning electron microscope (SEM). Observation by XRD, phase contrast microscope and XANES indicated complete disappearance of specific main-peaks of asbestos fibers and the production of CaSO_4 , CaSO_3 and S. Calcium polysulfide penetrated into a crystal lattice space of asbestos fibers was oxidized to calcium sulfate. Since the ionic radius of sulfate (2.44 Å) is much larger than that of sulfide (1.70 Å), the lattice of asbestos fiber is decomposed. The oxidation states of sulfur compounds were confirmed by a soft-X-ray XANES. Products obtained after the asbestos treatment were tested as construction materials.

・キーワード (5 語以内) = Asbestos, Chemical decomposition, Room temperature, Calcium polysulfide, Reuse of the decomposed asbestos

1 2. 研究概要全体図



期待される成果
『飛灰他とアスベストの資源化による有効利用工法の提示』