

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名 アスベストの判別・無害化回収・無害化処理システムの確立に関する研究
研究番号 K1805, K1948

国庫補助金精算所要額 (円) 34,041,000

研究期間 2006-2007

代表研究者名 山崎伸道 (大阪大学先端科学イノベーションセンター)

共同研究者名 橋田俊之 (東北大学大学院工学研究科)
笠井憲雪 (東北大学大学院医学研究科)
長坂徹也 (東北大学大学院環境科学研究科)
田中敏宏 (大阪大学大学院工学研究科)
横澤和憲 (株式会社東洋電化)
黒木俊宏 (神島化学工業株式会社)
細井和幸 (白石工業株式会社)
池田博史 (木村化工機株式会社)
山崎慎作 (高知学園短期大学)

2. 研究目的

この目的の重要な内容について特徴を以下に選択要約する。

回収アスベストは、別種鉱物に転換することが恒久的に無害化する最も安全な方法である。我々は飛散・ばく露の恐れがない完全な閉鎖系の反応であり、また鉱物種転換に多くの先例を持つ水熱法を使ってアスベストの別種鉱物への転換に展開することを目指す。また、アスベストを廃棄物として処理するだけでなく代替無害化アスベストとして再利用する方法の開発も目標とする。

特に水熱条件は高温・高圧の閉鎖系水溶液を反応媒体として使うということであり、一般には安全性や設備コストなどで問題があるとされる。研究代表者は水熱反応に関しては、30年以上の研究や技術開発に数多くの実績を積み上げており、反応媒体として温度・圧力・溶質の種類と濃度を変えることによって、イオン反応からラジカル反応まで広範囲にわたって反応選択性を持つことを証明してきた。本研究では有毒・有害物質であるアスベストが対象であり、閉鎖系でかつ飛散性の全くない湿式反応を特徴とする水熱反応の優位性を、事業化としての可能性から鑑み、250℃以下の温度に焦点をおいた研究を展開する。この反応条件を焦点にする理由は、解体後のアスベストは、その毒性や取り扱いのコストから考えれば、PCB処理と同様あるいはそれ以上に拠点処理を考えなければならない。250℃以下の蒸気は、火力発電所からの蒸気をもっとも有効に使用できるという背景を持っている。火力発電所は全国の各地方のそれも海岸線に位置しており、拠点形成には絶好の位置を有している。しかも海岸線ということ自体、処理済かつ廃無害化されたものは、それ自体の資源化展開に大きな意味を有している。この新しい資源の展開として、火力発電所から利用で来る250℃以下の蒸気を使用して、ブロック化による海岸の防護壁、漁礁、藻礁などへと展開できることになる。本研究の目的はこのような最終の処理形態を考慮に入れて、研究目的を設定した。

目的を箇条書きで整理すると

1. 簡易確認法の確立

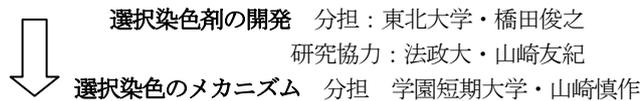
2. ソフト酸性水熱法を中心とした、アスベストの簡易分解法の確立
3. 分解残滓の活性高純度シリカへの転換
4. 機能性材料への転換
(カオリナイトへの転換、苦土リン酸塩化合物への転換、4フッ化水素水を利用した常温ケイ酸塩単結晶の合成、水熱法を基礎に下高炉スラグとの融合化処理)
5. 処分形としての高強度安定ブロック化
6. 合成物質の安全試験査
7. LCA法による事業化可能性の検討

3. 研究方法

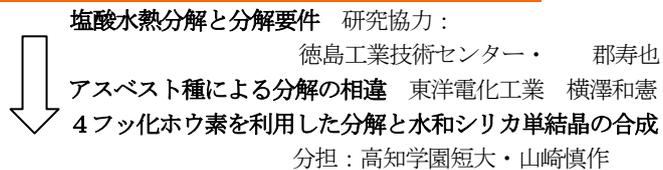
本課題の分担および研究の流れ

本研究の流れと分担を下に示す。事業化への流れはまず一見存在がわからないアスベストの建材中での現場での簡易解析が優先し、存在が確認できた後は解体処理を行い、無害化処理を行なう。本研究の特徴は湿式でかつ閉鎖系処理である。反応の速さと安全性およびコストなどで断然有利な方法であるが、反応の解析と条件設定が不明であり、ついでこれを行なう。

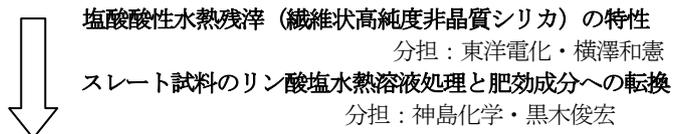
アスベストの簡易染色法



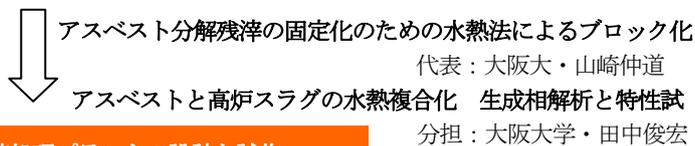
マイルド水熱法によるアスベストの分解と変質・合成



アスベスト分解残滓の特性と高度化リサイクル



アスベスト水熱処理残滓と焼却残滓、高炉スラグとの複合化処理と構造物への展開



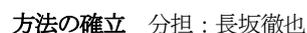
非平衡連続処理プラントの設計と試作



アスベスト水熱処理生成物の安全性試験



アスベスト処理プロセスのLCAへの展開



研究目的にしたがって以下の研究項目を立て、それぞれについて研究方法を設定した

1) アスベストの存在を現地で容易に確認できる方法の確立

原理とアイデア：18年度染色法による除去時の無害化に関しては、カナダラバル大の Habashi 教授との詳細な検討から、まず選択的染色法のアイデアを提案した。本年度では手法の安定化、粉塵中のアスベスト確認法、降下煤塵中のアスベスト確認開発を行う。選択染色の阻害要因であるカルシウムが存在を隠蔽する工夫を行ったので、検出限界や定量分析の可能性をみる。またアスベストはキレート染色することによって無害化するというカナダ・ラバル大・ハバシ教授の研究をもとに、選択的染色法の開発が1)の課題であるが、染色の反応メカニズムは全くの不明である。錯体化学の観点から化学結合をIRスペクトルの比較から推定し、反応のプロセスを考察する。

2) ソフトな条件下での水熱法によるアスベストの変質を調べるためにまず、簡便な

実験方法の確立を目指す。適した市販の反応装置がないので、研究代表者の過去の経験を生かし、独自の工夫のもとに簡便設備を設計試作し、反応を進める。

3) 設計・試作した装置をもとに特に酸性条件下での鉱物の変質をX線粉末解析、走査型電子顕微鏡写真を使って解析を行う。

4) 生成物の毒性・安全性の確認

水熱処理を行なった反応物のリサイクル高度化を行なうためには、安全性・毒性検査は不可欠である。従来の微生物や細胞テストでは限界があり、より人間に近い哺乳類を検体としたテストの可能性を探る。

5) 応用展開としての可能性を考慮した資源化として、分解生成物の評価を行なう。

6) ライフサイクルアセスメントに関して従来のライフサイクルアセスメント手法による計算の可能性を探る。

7) 熱条件下ですいぶんを含む無機微粒子の混練したものを機械圧搾すればコンクリートの数倍以上の強度を有し、かつ化学的に安定な固化体を形成する。この技術をつかって、最終処分形態としてのブロックを作成し、その評価試験を行う。

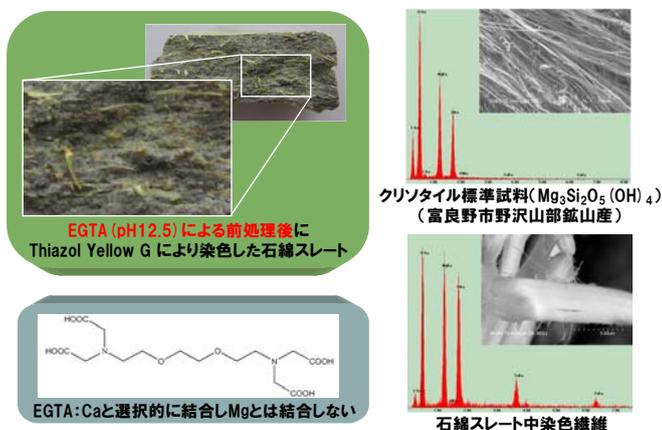
8) 以上の研究に関する研究経過の検討を年数回集まって検討をする。

9) ハバシ教授を招聘し、関連する研究者および施設を見学頂き、本グループの成果報告会をかねた、第1回水の科学と技術に関する研究会での討論会に参加、成果のチェックを行なう。さらに国際シンポジウムの分科会として、世界の著名な研究者や企業人の評価を仰ぐ。

4. 研究結果

4-1. 簡易検出法としてのアスベストの選択染色法の開発

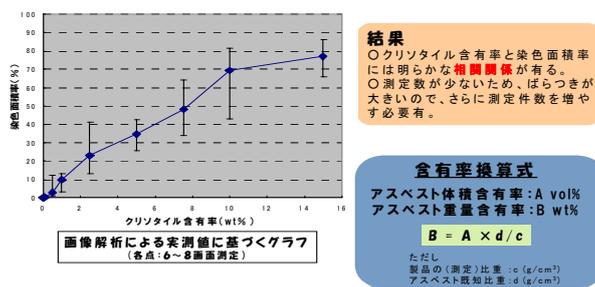
アスベスト含有建材(石綿スレート)の染色(1)



本開発染色法は、キレート染色をアスベストの基本カチオンであるマグネシウムのみを選択的に染色するために、キレート染色に対するカルシウム隠蔽剤を使用する点にある。カルシウム隠蔽剤として、EGTA 処理をすればカルシウムはこの EGTA と強固な結合をするがマグネシウムに対しては作用しないということを見出したのである。つまり対象材料の表面に EGTA で前処理し、ついでキレート染色を行なえば、アスベストのみが染色さ、目視によってアスベストの存在が簡単に確認できるのである。

アスベスト含有建材の染色例については、EGTA 溶液の pH を 12.5 に調整、染料として Thiazol Yellow G を選択した場合の試料、EGTA の分子構造、スレート中の染色繊維を上図に示す。

染色面積率とクリソタイル含有率の関係



既建築材料中にアスベストが存在するかどうかを現場で、工務店の作業員が簡単なマニュアルによって、存在の確認ができるということから、デジカメでの撮影を e メールにのせて、アスベスト分析の許可を得ている、組織に郵送する。

メールに添えられた画像は、画像解析装置によって瞬時に現場に送り返され、0,1%の検出限界までの定量データを送ることが出来る。現場ではそのデータに従って次の処理への展開が容易にできるシステムを組むことが出来る。

さて固体中のアスベストはこのようなようにして簡単に検出可能であるが、実社会のなかでのアスベストの用途は広く、車のブレーキディスクにも使われ、これらを発生源として、特に道路近辺の大気はアスベストに汚染されていることが考えられる。あるいは大気中のアスベストは降下煤塵となって、あらゆる露出面の付着汚染している場合も想定される。これらのアスベストの分析は、大気中のものは一定容積の大気をメンブランフィルターで塵埃をろ過し、その上のもの中からアスベストの選択染色の可能性を調べた。結果を下の顕微鏡写真に示した。明白に存在を確認でき、画像解析による定量から、大気中濃度に換算できる。

4-2 クリソタイルのキレート染色メカニズムに関する考察

染色のメカニズムに関して、次のA, Bの2課題を設定し、それぞれについて検討することにした。

A-1 染色キレート剤が固体表面に吸着染色する。

A-2 クリソタイルからカチオンが一度溶出キレート錯体を形成し、このキレート錯体が表面に吸着染色する。

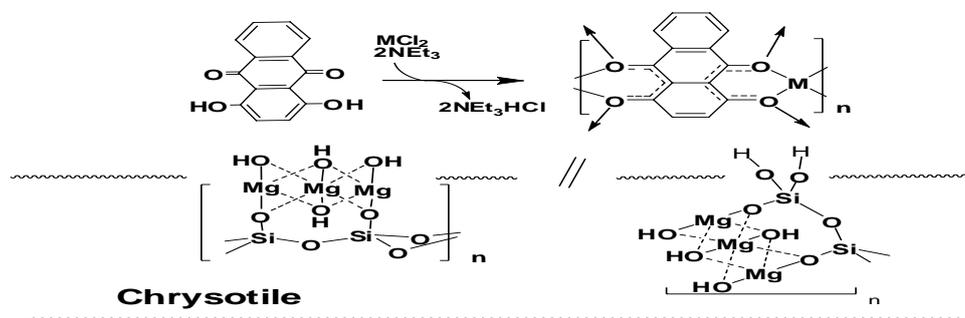
B-1 吸着する固体表面がシリカ末端の酸性基である。

B-2 吸着する固体表面が水酸化マグネシウムの塩基末端である。

A, Bの2課題に関して、調べるためにキレート剤単味、および別途にキレート錯体を合成し、それぞれの水酸化マグネシウムへの染色、あるいはシリカゲルを試料にした染色実験を行なった。ついでクリソタイルを試料とした染色実験を行い、赤外分光吸収スペクトルによって吸着比較を行なった。

赤外吸収スペクトルから、染色は水酸化マグネシウムではなく、シリカ末端の酸性基に吸着することが推察された。またクリソタイルへの吸着はキレート錯体を使うことによる赤外吸収スペクトルとシリカゲルを使用した吸着のスペクトルは、波長のわずかなシフトのみでほぼ一致をみた。図にはクリソタイルへの吸着がマグネシウムの溶解、ついでキレ

ート錯体形成この錯体がクリソタイルのケイ酸末端に吸着することを推察した。



水酸化マグネシウムをキレート染色した試料の赤外吸収スペクトルはクリソタイルのものと全く異なり、シリカゲル染色とほぼ対応する事実と、東北大グループを中心にカルシウム隠蔽剤 (EGTA) を使用することによってスレートからクリソタイルのみが選択的に染色されるという結果から判断すれば、マグネシウムが一度溶解してキレート錯体を形成、即座に近傍のケイ酸末端に吸着すると考えられる。

また4フッ化水素酸を使った場合、0.1-0.5mm の大きな単結晶が得られ、単結晶X線回折およびNMR解析からケイ酸水和物単位をフッ素でつないだ新規化合物単結晶であることを推定した。

4-3. ソフトな条件下での酸性水熱法によるアスベストの分解と変質

アスベストの鉱物種による酸性水熱分解挙動

各アスベスト鉱物のなかで、蛇紋石グループのクリソタイルのみが150°Cのような低温度でも完全分解し、非晶質シリカに変質していることがわかる。この事実はアスベストの中でも、毒性の高い角閃石グループはそれぞれの結晶構造を250°Cでも残していることがわかる。生体内でもクリソタイルは容易に分解するといわれており、酸性溶液中では簡単に分解し、非晶質シリカに変質する。

	Treatment temperature (°C)		
	150	200	250
Chrysotile	a	a	a
Crocidolite	a, c	a, c	a
Amosite	a, c	a, c	a, c
Tremolite	c	a, c	a, c
Actinolite	c	a, c	a, c
Anthophyllite	c	c	c

From XRD (Cu Kα) a: Amorphous c: Crystal
The perfect decomposition of serpentine group asbestos was attained under mild temperature conditions

クリソタイルは紙巻状態の多層構造を持っているために、無機繊維でありながら綿糸と同様に紡糸でき、消防服などにその典型例をみる。一方繊維の性質を利用して防火用の板状建材として特に大きな需要があったのである。防火上、政府は一般建材としても推奨したのである。この建材に関しては、クリソタイルでは硬化強度が弱いという欠点があり、この強度をあげるために、アモサイトやクロシドライトなどの角閃石グループのアスベストを混入して、作成したのである。石綿の人体毒性はクリソタイル以外の角閃石グループによるが、建材では角閃石グループのみの建材はない。そのほとんどはクリソタイルを主原料としてきた。いいかえればクリソタイルのあるところに角閃石グループアスベストが存在する可能性をもっているということになる。

ここ数年のアスベスト無害化の研究開発は2, 3の例を除いて、すべてクリソタイルのみを使い、クリソタイルの分解で無害化が成功したなどという報告がほとんどであり、あまり意味をなさないのである。ここでは蛇紋石グループのクリソタイルが如何に他の角閃石に比べて容易に分解するかをまず調べた。



原料：蛇紋岩中のクリソタイル 水熱塩酸処理後の試料 塩酸一塩化アルミニウム水熱溶液
非晶質シリカ 処理後の試料：100%カオリナイト

新規材料となり得るかどうか $AlCl_3$ の塩酸水溶液を用いて水熱処理を行った。上図の右端は生成物の操作型電子顕微鏡写真である。外見は針状の結晶が見えるが、粉末X線解析から完全なカオリナイト結晶が単体で得られた。この結果はマグネシウム抽出と同時に生成した活性なシリカが瞬時に新規のケイ酸塩化合物を生成したことを推察される。各種のケイ酸塩の合成あるいは単結晶ケイ酸塩の合成のための原料など新規の機能性材用への展開が可能である。一般にリサイクルを考える場合、元のものに還元することが中心であるが、元のものよりもはるかに付加価値の高い材料などへの展開を図ることがより重要であるかと思える。

酸処理生成物の評価のために比表面積測定を行った。原料クリソタイルの比表面積は $14m^2/g$ であった。50°C、90時間のHCl処理を行った場合、酸濃度の増加に従って比表面積は大きくなり、 $6H^+/Chry. = 3$ 以上の濃度では約 $550m^2/g$ の比表面積を示した。180°C、3時間処理では、 $6H^+/Chry. = 1.4$ において $400m^2/g$ の比表面積であったが、高濃度酸処理を行うことによって比表面積は低下した。また、180°Cで長時間処理を行った場合の比表面積は、短時間処理での値よりも小さかった。クリソタイルは{Si-O}層と{Mg-(OH)}層の二重層が管状に成長した構造であり、酸性水熱処理によって溶出した{Mg-(OH)}層が細孔となって比表面積が増加したと考えられる。

酸処理条件によって Mg^{2+} 溶出率と比表面積は変化するが、酸の種類による顕著な差は観察されなかった。本研究ではテフロン製容器を用いたが、 HNO_3 溶液はHCl溶液よりもステンレス鋼に対する耐蝕性に優れていることから、工業的なクリソタイルの酸処理には HNO_3 溶液が適していると考えられる。

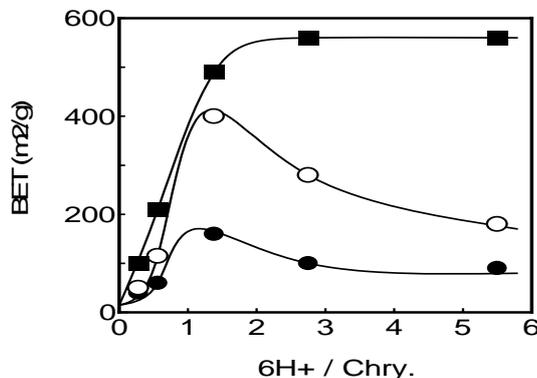
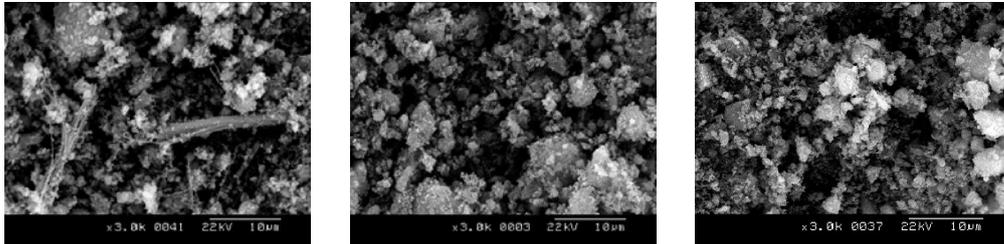


図5 HCl 処理物の BET 比表面積

- : HCl, 50°C, 90h
- : HCl, 180°C, 15h
- : HNO₃, 50°C, 90h
- : HNO₃, 180°C, 15h

磷酸系ソフト水熱溶液処理による分解



図はスレートのリン酸二水素アンモニウム処理品のSEM写真（左より、150°C、200°C、250°C処理品）である。繊維状形態が完全に崩壊している様子が見える。

アスベストおよびアスベスト含有ケイ酸カルシウム系材料のリン酸、もしくはリン酸塩類を使用した水熱処理による無害化試験を行なった結果、クリソタイル含有ケイ酸カルシウム系材料（スレートなど）をリン酸二水素アンモニウム添加水熱処理することによって、クリソタイルの特徴である繊維状形態をほぼ完全に崩壊させることができ、無害化することができた。回収される生成物は、Ca や Mg のリン酸塩類およびシリカを含有するので、肥料などとしての利用が期待される。

リン酸およびリン酸二水素ナトリウム添加においては、処理温度を 250°C と上げても、最終的に繊維状形態を完全に崩壊させることは出来なかった。

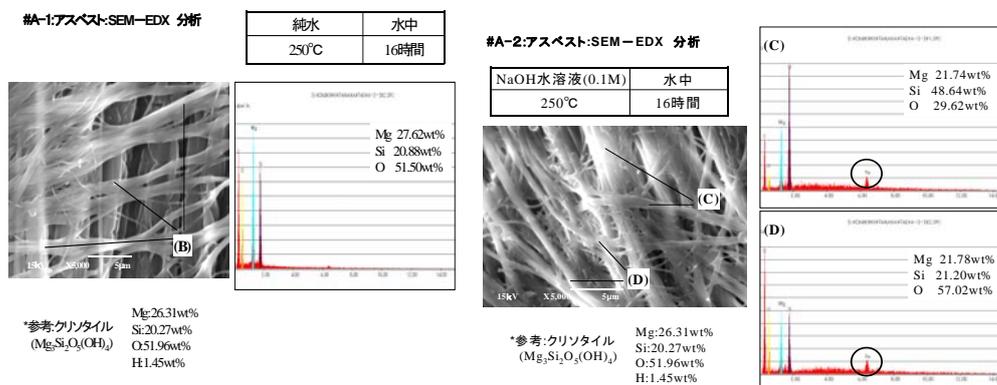
アスベスト単体についても、同様にリン酸二水素アンモニウム添加水熱処理することによって、かなりの部分は繊維状形態が崩壊しているので、前処理として微粉碎することが出来れば、繊維状形態を完全に崩壊させ、無害化することも可能と考えられる。

References

- 1) Yasue T., Kojima Y., Obata H., Ogura T. and Arai Y., Gypsum & Lime, **234**, 12-22 (1991)
- 2) Kosuge K., Simada K. and Tsunashima A., Report of The National Institute for Resources and Environment, **18** (1997)

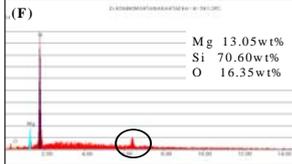
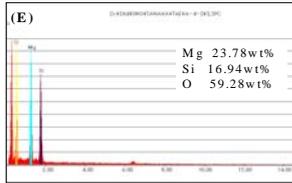
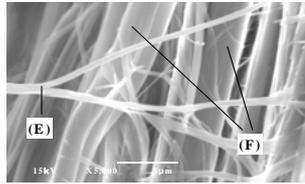
4-4. クリソタイルの高炉スラグとの反応挙動

クリソタイルを高炉スラグと反応させることによって無害化を図る試みを行った



#A-3:アスベスト:SEM-EDX 分析

NaOH水溶液(1M)	水中
250℃	16時間



*参考:クリソタイル
 $(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$
 Mg:26.31wt%
 Si:20.27wt%
 O:51.96wt%
 H:1.45wt%

高炉スラグの組成は CaO 43.2, SiO₂ 34.5, Al₂O₃ 14.0, MgO 4.47 である。まずこれらの高炉スラグの主成分である CaO とクリソタイルとの反応を調べた。次に高炉の主成分であるガラス成分とクリソタイルとの水熱反応を調べた。ガラス原料としてはホウケイ酸ガラス、ソーダガラス、ガラスビーズを用いた。各種ガラスの種類と条件を上を示す。温度は250℃、反応時間16時間である。

まず原料のクリソタイルの SEM 写真と EDX を示す。

次に同じ条件で純水に変わりに 0.1 モル NaOH 水溶液で反応を比較した。Mg の量が減少しているが、繊維の場所によって差がみられる。さらに 1.0 モル NaOH 水熱溶液処理をしたものを下に示す。さらに Mg の溶出が進み Mg の繊維中での残存率が減少しているが、繊維の違いによる差もまた残存する。しかしどの場合も外見には殆ど差が見られない。Mg の溶出によって毒性がないというような疫学上の結果が出ればアスベスト代替品としての可能性が生まれることになる。

4. 5. 飼育動物による毒性テスト

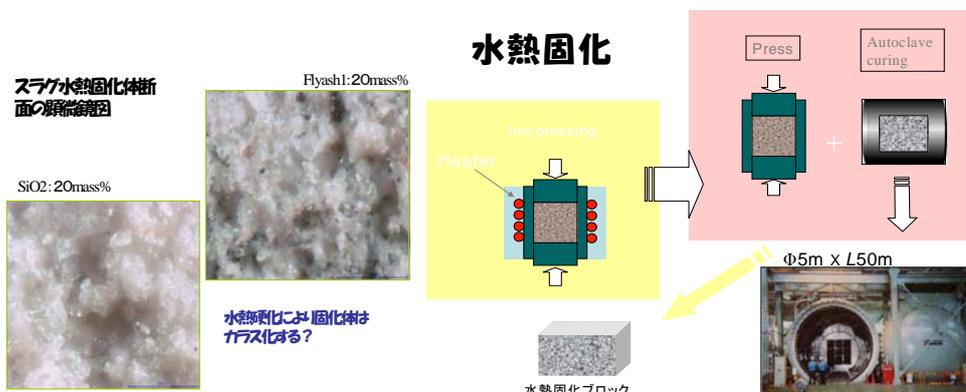
肺を持つ動物を用いた安全性、ならびに発病のメカニズムの研きゆに関しては、原料となる各種のアスベスト単味あるいは建築材料などアスベスト含有材料の試験が重要である。これらの研究の上に本研究で検討してきた水熱処理による分解残滓、あるいは新規化合物合成が可能となった多くの試料についての安全性研究は不可欠で重要な研究である。これらの認識のもとに、おおくの水熱処理資料について逐次実験を行うべく、準備を行っている。空气中に粉末試料を飛散させ、それを呼気中に吸引させねばならないという危険性の高い実験であり十分な安全性の確認が重要となる。特殊な試験設備が必要であり、設計の段階である。

アスベスト除去時には多量の水を吹き付けながら、微粉末の発生を避けるようにして除去される。この時点で大量のアスベスト汚染水が排出される。この廃液は水生生物への影響が考えられ、食物連鎖の基底生物が珪藻であり、アスベストおよび関連廃棄物がケイ酸塩であることから、珪藻類がアスベストによってどのような影響を受けるか調べなければならない。またアスベスト分解生成物をケイ酸カルシウムや高炉スラグ、あるいは石炭焼却灰などととも 250℃以下の蒸気養生で、セメント以上の強度を持ったブロックを製造し、海岸擁護壁、漁礁や藻礁として展開を考えるとときには、珪藻類へのプラス効果が期待できるが、同時に安全性を調べなければならない。これらの研究の準備を海洋生物増殖研究施設を有する組織の協力で準備を進めている。

4-6. LCA(Life Cycle Assessment) による評価準備

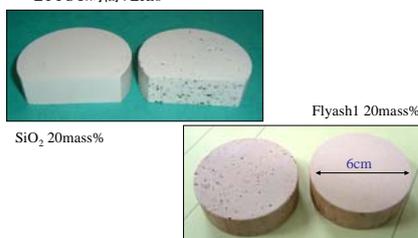
ソフトな水熱法によるアスベスト処理に関しては、そのほかの方法と比較して有利な方法であるかどうかについては、1) 飛散などによるリスク 2) 解体と回収・輸送性との関連 3) プロセスの安全性と経済性 4) エネルギーなどのユーティリティ 5) 処理済み残滓の処理 6) 処理済み残滓の新規素材への展開性 7) 新規素材の安全性とその最終処分経費 などの総括的な面で検討しなければならない。これらの点を考慮すれば下のような一般の式にいくつかの因子を数値化し、これを適用することによって総合的な数量化比較を行わねばならない。これらの数値化を逐次、他方法とあわせて行うことを今後検討していく。

4-7. トバモライトの生成による鉄鋼スラグ・焼却灰・アスベストの水熱硬化



鉄鋼スラグの水熱固化体

固化条件: 成型圧力30MPa, オートクレーブ温度
200C & 時間12Hrs



水熱固化試料 (固化母材となるスラグ、
石炭灰の固化体)

結論

- 1) 染色法によって、アスベストの無毒化の可能性についてカナダ、ラバル大学の Habashi 教授との議論から確認をした。
- 2) 現在稼動中のアスベスト鉱山を調査し、クリソタイルの毒性については確実な裏づけがないことを認識できたが、わが国でのアスベストはクリソタイルに毒性の明白なアモサイトやクロシデライトを混入して使われていることからクリソタイルに着目した解析の重要性も確認した。
- 3) 選択染色法として、EGTA でCa をマスクすることによって、マグネシウムのみを染色することによって、アスベストの簡易確認法を確立した。
- 4) アスベストの規制解析0.1%以上の簡易染色法での定量分析が可能であることを確認した。
- 5) 大気中の微細アスベストあるいは降下アスベストの選択染色法による顕微鏡測定も可能であることを確認した。
- 6) ソフトな酸性水熱溶液によって、マグネシウムは簡単に溶出し、活性な非晶質シリカの生成を確認した。
- 7) 燐酸塩微酸性水熱条件を利用すれば、針状結晶は消滅し苦土燐酸塩およびケイカル混合物が得られ、肥料としての有効利用成分が生成することを確認した。
- 8) 燐酸塩 溶出したマグネシウムは水酸化マグネシウムとして不燃材としての応用が考えられ、ノンウエイストシステムとしての新プロセスとなる可能性を見出した。
- 9) 活性な生成非晶質シリカは、高度機能性ケイ酸塩合成の原料としての可能性を推察すると同時に出発アスベストの繊維・針状形態をそのまま残すことから、アスベスト代替材料開発への展開が可能であることを推察した。
- 10) アスベスト水熱処理による生成物の安全性を確認する小動物試験方法を準備し、無害化プロセスへのルートを準備した。
- 11) LCA によって、トータルとしての弱酸性水熱プロセスの他の方法と比較、優位性を明らかにするための手法原則を確認した。

- 12) 水熱条件下での石炭焼却灰・高炉スラグなどとともに水熱処理アスベストは高強度のブロックを生成する可能性を示した

本研究の実施遂行にあたって以下の組織における方々に研究の協力・援助を頂いた。

大阪府立大学 中平敦教授
東京大学 森田一樹教授
法政大学 経済学部 山崎友紀教授
徳島県工業技術センター 郡寿也氏
(株)水の科学と技術に関する研究所、前田直己氏
神島化学工業株式会社 真鍋互氏
東洋電化工業(株)家事者 中西潤一氏、和田徹氏
カナダ・ケベック ラバル大学教授 Fathi Habashi 教授
東北大学 石田秀樹教授
上海 同済大学教授 景鎮子教授

成果の概要

Proceedings

- (1) Yoshihiko Oke, Nakamichi Yamasaki, Go Yamamoto, Naomi Maeta, Hirokazu Fujimaki and Toshiyuki Hashida “The development of a novel immersion dyeing method for chrysotile asbestos in building materials”, 1st. International Symposium on Aqua Science, Water Resource and Innovation Development of Country Side 2007, November, 26-30, 115-118 Special Session: Treatment of Toxic and Hazardous Waste(Consisted with Asbestos Session and Treatment Slag Session)
- (2) J.Nakanishi, T.Wada, K.Yokosawa, T.Kori, N.Yamasaki, T.Hashida “Alteration of asbestos under acidic hydrothermal conditions”, *ibid*, 255-258
- (3) J.Nakanishi, T.Wada, K.Yokosawa, T.Kori, N.Yamasaki T.Hashida, “Synthesis of kaolinite from chrysotile” *ibid*· 259-261
- (4) Takashi Kubo, Hirokazu Naganuma, Hironobu Nishimoto, Yuki Yamasaki, Toshinari Kohri, Nakamichi Yamasaki and Atsushi Nakahira, “Synthesis of Chrysotile by Hydrothermal Process and Its Structural Evaluation for Detoxifying Process”
ibid.235-238
- (5) Shinsaku Yamazaki, “Chemisorption on Crisotile Surfaces, and Conversion of the Surpentine into Si-F derivatives” *ibid*. 239-243
- (6) Takeshi Yoshikawa, Toshihiro Toshihiro Tanaka, Soon Jae Tae, Nobumitsu Hirai, Kazuki Morita, “Fundamental Investigation on Hydrothermal Treatmjenents for Detoxifying Asbestos by Using Waste Slag and Glass. *Ibid*. 119-122
- (7) Toshihiro Kuroki, Wataru Manabe, Nakamichi Yamasaki “Improvement of Chrysotile Asbestos by Hydrothermal Process”, *ibid*, 263-266
- (8) Z. Jing , F. Jin, N. Yamasaki and E. H. Ishida “Effect of Morphology Evolution on Mechanical Properties for Hydrothermal Solidification of Riverine Silt”, *ibid*. 103-106
- (9) Z. Jing, F. Jin, T. Hashida, N. Yamasaki and Emile. H. Ishida, Influence of additions of coal fly ash and quartz on hydrothermal solidification of blast furnace slag. *Cement and concrete research*
- (10) Toshihiro Tanaka, Nobumitsu Hirai, Takeshi Yoshikawa, Masashi Nakamoto, Soichiro Maeda, and Masaru Hosokawa “ Hydrothermal Slag Chemistry”, *ibid*. 71-76

【論文】

(11) Y. Oke, N. Yamasaki, G. Yamamoto, K. Sasaki, N. Maeta, H. Fujimaki, and T. Hashida, Novel selective dyeing method for chrysotile asbestos detection in concrete materials, Environ. Sci. Technol. (2008), DOI: 10.1021/es071805a.

【学会】

○国際

(12) Y. Oke, N. Yamasaki, N. Maeta, K. Fujimaki, and T. Hashida, Further development of selective dyeing method for detecting chrysotile asbestos in building materials, “5th International Workshop on WATER DYNAMICS”, Sendai, Japan. (Sept. 2007, Poster session).

国内

(13) 尾家慶彦, 前田直己, 橋田俊之, 建材中アスベスト簡易判別法のためのアスベスト選択的染色法の開発, 資源・素材学会 東北支部 平成 19 年度春季大会, (2007 年 6 月), ポスター発表

【総説】

(14) 尾家慶彦, 前田直己, 橋田俊之「アスベストの有無を、簡単に、短時間で探知できるオンサイト技術」OHM, 第 95 巻, 10 号, p.12-13 (2007).

【プレス発表】

(15) 「石綿の有無 染料で判別」日経産業新聞 (2007 年 11 月 9 日付掲載)

(16) NHK 国際放送 ラジオ日本 2007 年 2 月 27 日 放送 (ドイツ語放送: アスベスト簡易探知技術)

(17) NHK てれまさむね 特集 (2007 年 2 月 26 日 放映: アスベスト簡易探知技術の開発)

(18) 「新技術: 石綿の有無を現場で判定、東北大学のグループが試薬を開発」日経アーキテクチュア (web 記事) 2007 年 2 月 13 日

<http://kenplatz.nikkeibp.co.jp/article/building/news/20070213/504700/>

(19) 「染色によるアスベスト簡易判別技術の開発」読売新聞および河北新報 (2007 年 2 月 9 日付掲載)

(20) 「東北大学、簡易・迅速にアスベストの有無を探知可能なオンサイト技術を開発」NIKKEI NET 2007 年 2 月 7 日

<http://release.nikkei.co.jp/detail.cfm?relID=152393&lindID=4>

【特許】

尾家慶彦、橋田俊之、前田直己、アスベストの着色判別法及びアスベストの含有率測定方法 (特願 2007-183515 ; 2007 年 7 月 12 日出願)

特許

1) 特願 2007-018886 アスベスト無害化方法及びその方法で製造された肥料

英語概要

・研究課題名＝アスベストの判別・無害化回収・無害化処理システムの確立に関する研究

「Investigation on the systematic detection, detoxifying collection and treatment of asbestos」

○Nakamichi Yamasaki Advanced Science Innovation Center, Osaka University

Toshiyuki Hashida Graduate School of Technology, Tohoku University

Noriyuki Kasai Graduate School of Medical Science, Tohoku University

Tetsuya Nagasaka Graduate School of Environmental Science, Tohoku University

Toshihiro Tanaka Graduate School of Technology, Osaka University

Kazunori Yokozawa Toyo Denka Kogyo Co.LTD

Toshihiro Kuroki Konoshima-Chemical Co.LTD

Kazuyuki Hosoi Shiraishi-Kogyo Co.LTD

Hirofumi Ikeda Kimura Chemical Plants Co.LTD

Shinsaku Yamazaki Kochi Gakuen College

A system of asbestos treatment for ease detection, safe recovery, and establishment of detoxifying recycling asbestos by using mild and closed hydrothermal process has been research and basically succeeded. Firstly, ease detection method of 0.1% asbestos including other material under in-site conditions was established This method based on the selective Dyeing process of asbestos by using EGTA pretreatment(Ca hiding reagent)

The adsorption mechanism of dyeing was determined by using coordination complex chemistry. 2ndly, the perfect decomposition of asbestos under mild acidic hydrothermal conditions were attained and to form the amorphous pure silica remaining fiber shape. In the case of using building materials such slate and so on, the needle like shape easily could be decayed by using mild acidic phosphate aqueous solutions and easily formed the Mg phosphate and calcium silicate as effective fertilizer.

Further asbestos can be easily decomposed by using slag. The continuous pipe line autoclave with slurry could be produced for large scale safely treatment. The formation of strong block by using hydrothermal solidification process has been attempt and showed the practical applications. The non-hazardous and non-toxic test of these materials has been attempted and the ecological estimation has been tried by LCA method.

Key words, Asbestos, Dye, Hydrothermal, Non-hazard & Toxicity Recycling