

低温過熱蒸気を用いたアスベスト含有建材の無害化技術の開発

Development of the technology for conversion to harmless substances of the building materials containing asbestos with low temperature superheated steam

石渡 寛之* 稲葉 力**
 Hiroyuki Ishiwata Tsutomu Inaba
 万代 智也***
 Tomoya Mandai

要 約

アスベストは、様々な産業で利用されてきたが、2006年9月からアスベストの使用等が原則禁止となった。今後、アスベスト製品が廃棄物として大量に排出されることから、その処理・対策が喫緊の課題となっている。そこで、アスベスト含有建材を対象に、過熱蒸気を用いて、アスベスト含有建材を破碎することなく、安全かつ安価な無害化技術の開発を進めている。これまでの基礎実験の結果、過熱蒸気雰囲気下、900°Cの処理によって、アスベスト含有建材の無害化を確認できた。また、過熱蒸気を用いた場合、アスベスト含有建材中のクリソタイルがフォルステライトではなく、アケルマナイトへ変化する新たな知見も得られた。さらに、国の無害化処理認定基準5t/日以上の処理能力を想定した規模のパイロット装置で、アスベスト含有建材の無害化を実証できた。

目 次

- § 1. はじめに
 - § 2. 技術の概要
 - § 3. 基礎実験
 - § 4. パイロット装置による実証実験
 - § 5. まとめと展望
- 参考文献

§ 1. はじめに

アスベストは現在、表-1に示すとおり、6種類の鉱物と定義されている。アスベストは、耐熱性や耐薬品性、断熱性、防音特性等に優れ、建材を中心に多くの製品に使用してきた。その一方で、アスベストの人への健康障害が甚大であるため、我が国では1975年以降、段階的に規制が行われ、労働安全衛生法施行令の改正（2006年9月1日施行）によって、アスベストの使用等が原則禁止となった。しかしながら、我が国では、アスベストが1960～1990年にかけて多量に輸入・使用されたことから、現時点において、アスベスト含有製品はバルク量として、6,000万t以上が蓄積されているといわれている。

* 技術研究所技術研究部環境技術研究課

** 技術研究所技術研究部

*** 技術研究所技術研究部機電技術研究課

(社)石綿協会の推定によれば、スレート波板等のアスベスト含有建材のバルク量は、約4,000万tとされている¹⁾。

また、建築物の耐用年数を平均30±2年と仮定した場合、建築物の解体によって、100万t/年以上のアスベスト含有建材が廃棄物として発生し、2035年頃まで排出が続くと推定されている¹⁾。このように、今後、アスベスト含有建材が廃棄物として、大量に排出されると予想されている。

一方、アスベスト含有廃棄物は、飛散性と非飛散性な

表-1 アスベストの種類およびその形状

アスベストの種類		形 状
蛇紋石系	クリソタイル (白石綿) $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	中空の纖維状であり、柔軟で曲線を描く
	アモサイト (茶石綿) $(Fe, Mg)_7Si_8O_{22}(OH)_2$	直線的な纖維状であり、端末が纖維軸と直角に交わる
	クロシドライト (青石綿) $Na_2Fe_3^{2+}Fe_2^{3+}Si_8O_{22}(OH)_2$	直線的な纖維であり、やや柔軟。環境中では短く細い
	アンソフィライト (直閃石綿) $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$	直線的な纖維であり、マグネシウム-鉄からなる斜方晶系の角閃石 ※国内使用は、ほとんどなし
	トレモライト (透角閃石綿) $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$	直線的な纖維であり、カルシウム-鉄からなる单斜晶系の角閃石 ※国内使用は、ほとんどなし
	アクチノライト (陽起石綿) $Ca_2(Mg, Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$	直線的な纖維 ※国内使用は、ほとんどなし

ものに区分されるが、両者とも、処理方法は、埋立処分にはほぼ限られているのが現状である。一部については、1991年の廃棄物処理法の改定において、廃石綿等の処理方法として加えられた溶融処理が進められている。なお、その溶融処理においては、おおむね1,500°C以上の処理が求められている。このような処理の現状から、新たな処分のルートを早急に確保することが不可欠であるという考え方の下、無害化処理認定制度が創設された（廃棄物処理法の改正、2006年8月9日施行）。この制度の下、アスベスト含有廃棄物の処理・対策として、国が認定した高度技術による無害化が推進されることとなった²⁾。

これまでにアスベスト無害化技術については、欧米で1980～1990年代に溶融、ガラス化処理等の報告が行われているが、実用化されているものは、ほとんどない。また、我が国では、フロン分解物等の添加剤による低温溶融、マイクロ波溶融、プラズマ溶融、水熱合成反応による無害化等の開発や実証実験が進められている。それらの無害化技術は、処理エネルギーおよび処理コストの削減が重要な課題といわれている³⁾。アスベストは、鉱物学的な特徴から、溶融温度よりも低温で構造水が脱離して非結晶化することで、非アスベスト化することが知られている。このことから、通常加熱よりも効率の良い熱特性（図-1）および高温域で高活性になる等の特徴を有する過熱蒸気によって、アスベスト含有廃棄物（建材）を非アスベスト化（無害化）することができると考えられた。過熱蒸気によってアスベスト含有建材の無害化が確認できれば、無害化処理で重要な課題となっている処理エネルギーおよび処理コストの削減が可能になる。そこで今回、過熱蒸気を利用した、アスベスト含有建材の無害化処理に関する基礎的な検討、およびその結果を踏まえ、国の認定基準5t/日以上の処理能力を想定した規模のパイロット装置で実証実験を行った。本報告では、それらの結果を報告する。

§ 2. 技術の概要

2-1 技術の原理

上記したとおり、アスベストは溶融温度よりも低温で

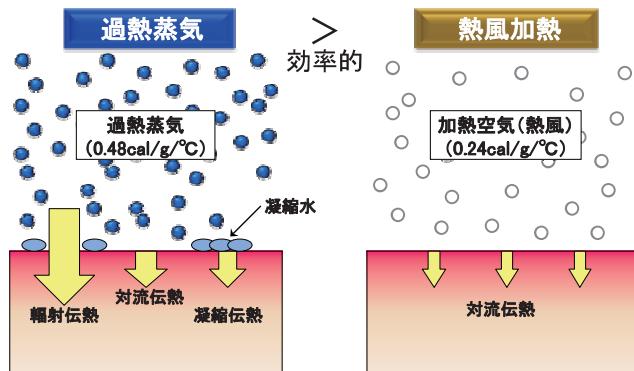


図-1 過熱蒸気の熱効率特性

構造水が脱離して非結晶化することで、非アスベスト化することが知られている。ここでは、アスベストの中で、建材を中心にもっとも多く使用されてきたクリソタイルの非アスベスト化の反応式を示す（式-1）。



クリソタイル ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) は、550～750°C程度で構造水が脱離し温度上昇に伴い、フォルステライト (Mg_2SiO_4) へ変化する。さらに1,100°C程度まで熱処理を行うと、エンスタタイトへ変化するといわれている。なお、他の5種類のアスベストについても、温度および生成物が異なるが、熱処理によって非アスベスト化することが知られている。本技術の無害化の基本的な原理は、この加熱処理によるアスベスト中の構造水の脱離、非アスベスト化に基づくものである。

2-2 技術の特徴

本技術は、通常加熱よりも効率の良い熱特性および高温域で高活性になる等の特徴のある過熱蒸気を用いることで、アスベスト含有建材の無害化処理で重要な課題となっている処理エネルギーおよび処理コストを削減できるといった点が大きな特徴である。なお、過熱蒸気が高温域で高活性になる特性として、過熱蒸気の触媒作用や電磁波がアスベスト含有建材の無害化処理で発生していることを見出している。この触媒作用や電磁波については現在、解明を進めているところである。

アスベスト含有建材の無害化装置（写真-1：パイロット装置）での特徴（溶融法等、従来技術との相違）を以下に示す。

- ① 回収したアスベスト含有建材を破碎することなく、処理することができる。
- ② 溶融法（おおむね1,500°C）よりも低温で、アスベスト含有建材の無害化処理を行うことから、処理エネルギーおよび処理コストを削減できる。
- ③ 常圧あるいは微負圧下で、無害化処理を行うことができ、大量な排ガスが発生しない。
- ④ 他の廃棄物等と混合することなく、アスベスト含有建材のみで無害化処理を行うことから、処理物



写真-1 パイロット装置（処理炉部）

を再資源化（セメント原料等への利用が）可能である。

§3. 基礎実験

3-1 供試材料

建材中のアスベストは、建材の曲げ強度や耐衝撃性等、主として物理的強度を確保するために添加されてきた。これまでに我が国において、使用してきた主なアスベスト含有建材（11種類）を表-2に示す。それら11種類のアスベスト含有建材の中で、バルク量が多いと試算されている6種類を供試材料（表-3）とした。なお、供試材料は、厚さ約10cmに束ね、束ねた中心部と上部に温度センサーを設置した（写真-2）。

3-2 実験方法

基礎実験では、過熱蒸気雰囲気下で約1,050°Cまで加熱できる加熱炉（φ400mm, h=500mm）を用いた（写真-3）。なお、本加熱炉は、所定温度まで昇温でき、1.5ℓ/分まで過熱蒸気を送り込むことができる。

加熱処理条件は、これまでの種々の検討結果を踏まえ、以下のとおりとした。

- ① 加熱炉内温度を950°Cまで上昇させる。
- ② 供試材料を加熱炉内へ投入する。
- ③ その後、供試材料内の温度が900°Cに達した時点で処理終了とする。

処理後、JIS A 1481に従い、X線回折および位相差分散顕微鏡によって、無害化を確認した。

3-3 実験結果

過熱蒸気雰囲気下で、上記した加熱処理条件での処理

表-2 主なアスベスト含有建材とアスベスト含有率

建材名	アスベストの種類	アスベスト含有率 (重量%)
スレート波板	クリソタイル ^{*1}	5~20
スレートボード	クリソタイル ^{*2}	10~30
けい酸カルシウム板第1種	クリソタイル、アモサイト	5~25
けい酸カルシウム板第2種	クリソタイル	20~25
パーライト	クリソタイル	15~20
スラグ石膏板	クリソタイル	5
バルブ石膏板	クリソタイル	5
窯業系サイディング	クリソタイル	5~15
押出成形セメント板	クリソタイル	5~25
住宅屋根用化粧スレート	クリソタイル	5~20
ロックウール吸音天井板	クリソタイル	5

*1：ごく一部の製品にクロシドライ（S45-57）、アモサイト（S53-60）を使用

*2：ごく一部の製品にアモサイト（S53-60）を使用

後、JIS A1481に従い、各アスベスト含有建材中のアスベストの有無を確認した。その結果、6種類のアスベスト含有建材とも、アスベストは確認されなかった。一例として、住宅屋根用化粧スレートの加熱処理前後のX回折および位相差分散顕微鏡の分析結果を、それぞれ図-2、写真-4に示す。

X線回折分析の結果、加熱処理前の住宅屋根用化粧スレートには、クリソタイルの第1強線（12.1°）および第2強線（24.4°）が確認されるが、加熱処理後では両強線とも確認されなかった。また、位相差分散顕微鏡での確認の結果、加熱処理前の住宅屋根用化粧スレートには、クリソタイルの分散色（赤紫色～青色）を示す纖維が確認されたが、加熱処理後では、クリソタイルの分散色を示

表-3 供試材料

建材名	寸法（mm）		厚さ (mm)	枚数 (枚)	重量 (kg)
	縦	横			
スレート波板	200	200	5.5	18	5.9
住宅屋根用化粧スレート	200	200	5.4	18	7.8
スレートボード	150	90	3.2	30	5.1*
けい酸カルシウム板第2種	200	200	25.7	4	2.9
スラグ石膏板	200	200	6.2	16	5.0
押出成形セメント板	150	150	50	2	2.6

*：30枚を2列置きとした。



写真-2 供試材料の有姿
(住宅屋根用化粧スレート)



写真-3 基礎実験で使用した加熱炉

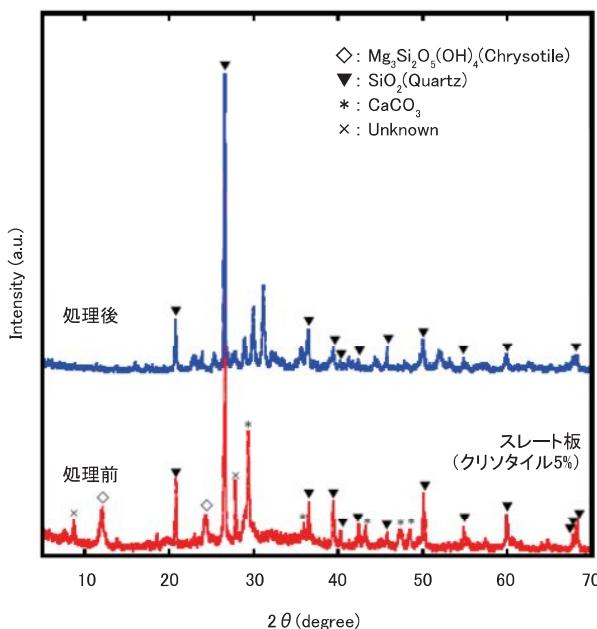


図-2 X線回折の結果（住宅屋根用化粧スレート）

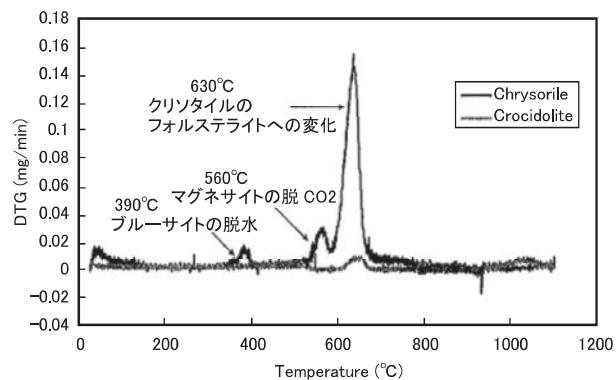
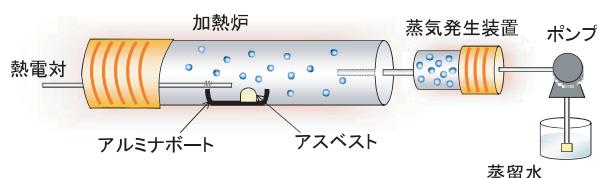
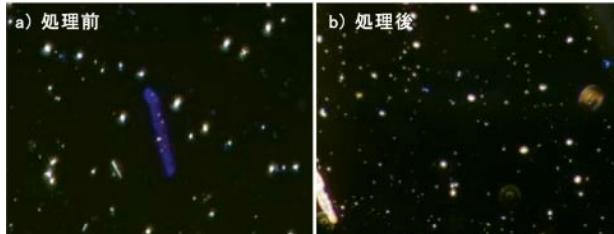
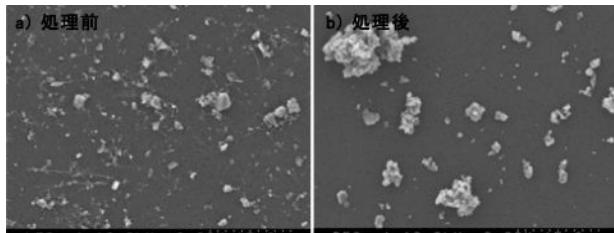
図-3 熱重量分析による微分熱重量曲線⁵⁾

図-4 アケルマナイト生成検証実験での実験装置

写真-4 位相差分散顕微鏡写真
(住宅屋根用化粧スレート)写真-5 走査型電子顕微鏡写真
(住宅屋根用化粧スレート)

す纖維は確認されなかった。ただし、加熱処理後においても、クリソタイルの分散色を示さないものの纖維状の粒子が若干観察された。そこで、走査型電子顕微鏡による加熱処理前後の纖維有無の確認を行った(写真-5)。その結果、加熱処理前は、纖維が明確に確認されるが、加熱処理後は、纖維を確認することができなかった。

以上のとおり、加熱処理後は、アスベスト含有建材中のアスベストがJIS A1481に従い、確認されないことから、アスベスト含有建材が無害化されたと判断した。

クリソタイルは、上記したとおり、通常の加熱処理ではフォルステライトへ変化するといわれている。ここで、従来の知見であるクリソタイルの熱分解過程での変化を見てみる。Khoramiらは、クリソタイルの熱分解過程において、以下に示す各温度域での変化を、熱重量分析と

発生ガス分析を用いて確認している⁴⁾。

- ① 30～150°C：物理的に吸着した水分の揮散
- ② 250～400°C：ブルーサイトからの脱水
- ③ 450～550°C：マグネサイトからのCO₂の脱離
- ④ 500～720°C：クリソタイルからフォルステライトへの変化とそれに伴う脱水

山本らは、クリソタイル標準物質の熱重量分析によって得られた大きな重量変化(図-3)を、上記したKhoramiらの結果と照合し、同変化と推定している⁵⁾。

一方、今回の基礎実験の結果、本技術すなわち過熱蒸気による加熱処理では、アスベスト含有建材中のクリソタイルがフォルステライトではなく、アケルマナイトに変化する従来の知見とは異なる反応であった。そこで、過熱蒸気による加熱処理では、アスベスト含有建材中のクリソタイルがフォルステライトではなく、アケルマナイトに変化する「新たな知見」の検証(以下、アケルマナイト生成検証実験という)を行った。

(1) アケルマナイト生成検証実験の方法

クリソタイル標準物質および上記した基礎実験に供した住宅屋根用化粧スレート(クリソタイル含有率:5%)を供試試料とした。また、実験に用いた実験装置を図-4に示す。

まず、供試試料0.5gをアルミナボードに載せ、加熱炉にあらかじめ設置した。その後、水蒸気発生装置によって所定の温度に加熱した過熱蒸気を送り込むとともに、加熱炉を間接加熱によって所定の温度に保持し、1時間処理した。なお、過熱蒸気の供給量は、各実験とも共通の2mL/minとした。

加熱処理後、X線回折分析によって、処理物中のクリソタイルの消失およびその消失に伴う生成物の同定を行った。

(2) アケルマナイト生成検証実験の結果

各処理温度毎のX線回折分析の結果を図-5に示す。

クリソタイル標準物質(図-5のa))の場合、処理温度700°C以上で、クリソタイルが消失し、その消失に伴い、フォルステライトの生成が確認された。また、過熱蒸気雰囲気下の処理温度1,000°Cでも、フォルステライトは、消失されなかった。

一方、住宅屋根用化粧スレート(図-5のb))の場合、700°C以上でクリソタイルの消失が確認されるとともに、800°C以上でフォルステライトではないアケルマナイトの生成が確認された。

住宅屋根用化粧スレートの主成分はセメントで、セメントは高温に曝されると、主要な構成物質の水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)が酸化カルシウム(CaO)に変化する。このことから、住宅屋根用化粧スレート等、主成分がセメントであるアスベスト(クリソタイル)含有建材は、加熱によって変化したセメント中のCaOとクリソタイル($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)が、過熱蒸気の触媒作用によっ

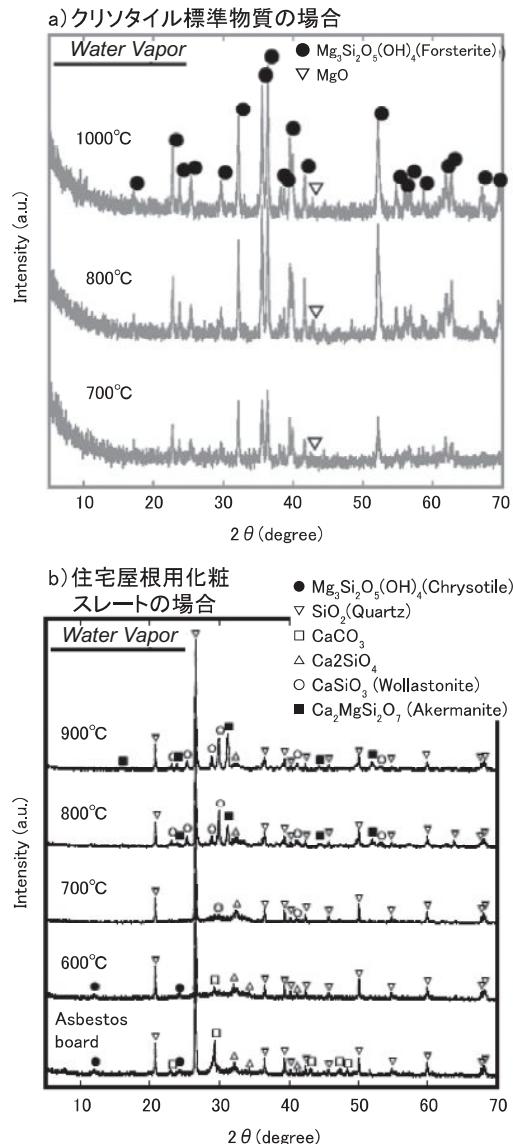


図-5 各処理温度毎のX線回折分析の結果

て反応し、アケルマナイト($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)へ変化すると推定された(式-2)。なお、この過熱蒸気の触媒作用について、現在、詳細な解明を進めているところである。



以上のとおり、各種アスベスト含有建材とも、過熱蒸気雰囲気温度下、900°Cの処理によって、アスベストが消失し無害化されることを確認できた。また、アスベスト含有建材中のアスベスト(クリソタイル)が、一般的な熱処理によって変化するフォルステライトではなく、アケルマナイトへ変化するといった新たな知見も得られた。フォルステライトは、アスベストに分類される物質ではないが、人への健康影響が懸念され、アスベストの無害化処理においては、フォルステライトの消失も望まれている。したがって、過熱蒸気を用いたアスベスト含有建材の無害化処理は、人への健康影響が懸念されているフォルステライトも消失することができ、高度なアスベスト含有建材の無害化技術として市場要求に対応できることもわかった。

§4. パイロット装置による実証実験

4-1 パイロット装置

国認定基準5t/日以上の処理能力を想定した規模のパイロット装置の構成図(平面図)を図-6に示す。処理炉の全景は、上記した写真-1に示すとおりである。なお、処理炉内は微負圧管理下で処理できる構造である。

4-2 実証実験の目的

本実証実験では、国認定基準5t/日以上の処理能力を想定した規模において、アスベスト含有建材が確実に無害化できることの確認と、処理能力5t/日の連続式無害化装置の設計データの取得を行った。

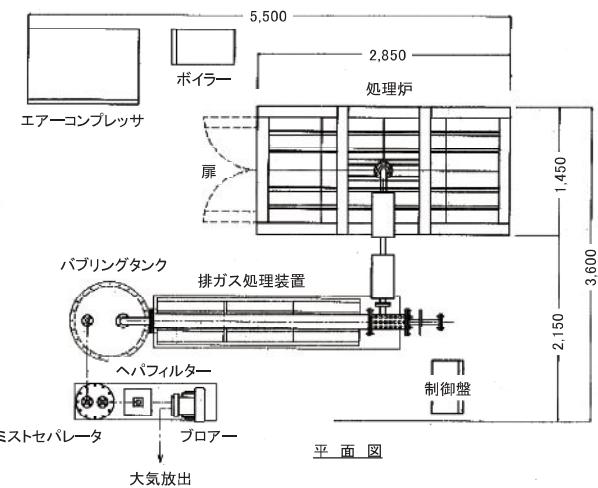


図-6 パイロット装置の構成図

4-3 実証実験の材料および方法

供試材料は、住宅屋根用化粧スレート（クリソタイル含有率：5%）を用いた。

実験条件としては、5t/日以上の連続式無害化装置の重要な設計条件となる処理炉内に設置する供試材料の厚さを実験パラメータとして、処理を行った（表-4）。処理後、基礎実験と同様にJIS A 1481に従い、X線回折および位相差分散顕微鏡によって、無害化を確認した。

4-4 実証実験の結果

処理炉の昇温を開始した後の処理炉内温度および各供試材料中心温度のトレンドを図-7に示す。

供試材料の厚さ（以下、厚さという）3cmの場合、処理炉の昇温を開始し処理炉内の温度が950℃に達する同時に、供試材料中心温度が900℃となった。厚さ5cmおよび10cmの場合は、処理炉内温度が950℃に達してから、それぞれ約10分後、約2時間20分後に供試材料中心温度が900℃となった。なお、厚さ15cmの場合、処理炉内温度が950℃に達してから、5時間の加熱でも、供試材料中心温度は900℃までに至らなかった。

また、処理物のX線回折および位相差分散顕微鏡による分析結果（アスベストの消失の確認）に基づき、厚さ3cm、5cmおよび10cmとも無害化できたと判断した。なお、厚さ15cmでの処理物の分析は、未実施である。

以上から、国の認定基準5t/日以上の処理能力を想定した規模では、厚さ5cmまで積み重ねたアスベスト含有建材を950℃に加熱した処理炉へ投入すれば、1時間以内に無害化できることがわかった。また、厚さ10cmの場合、供試材料中心温度が600℃から900℃までの上昇に要した時間は約1時間であった。このことから、アスベスト含有建材を950℃の処理炉投入前に、600℃前後まで予備加熱すれば、厚さ10cmまで積み重ねたアスベスト含有建材でも1時間で無害化できると考えられた。

§5. まとめと展望

今回、過熱蒸気を用いた本技術によって、アスベスト含有建材を破碎することなく、アスベスト含有建材を無害化できた。また、過熱蒸気を用いた場合、アスベスト含有建材中のクリソタイルがフォルステライトではなく、アケルマナイトへ変化する新たな知見も得られた。さらに、国の認定基準5t/日以上の処理能力を想定した規模のパイロット装置においても、アスベスト含有建材の無害化が実証され、処理能力5t/日以上の連続式無害化装置の設計に資するデータを取得できた。

現在、今回の結果等を踏まえ、国の認定基準5t/日以上の処理能力とした連続式無害化装置を製作し、種々の実験を進めると同時に、処理物（無害化物）の再資源化についても検討している。また、無害化判定基準について、JIS A1481の方法では不十分との意見もある。これは、

表-4 実証実験の実験条件

供試材料	厚さ(cm)	処理炉位置	過熱蒸気供給量(kg/時間)
住宅屋根用化粧スレート	3	下段	7
住宅屋根用化粧スレート	5	下段	7
住宅屋根用化粧スレート	10	下段	7
住宅屋根用化粧スレート	15	下段	7

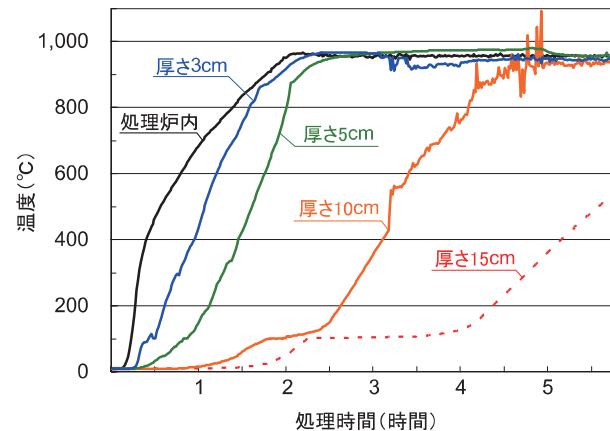


図-7 処理炉内温度と各供試材料中心温度のトレンド

行政からの無害化判定基準の提示が必要と考えるが、培養細胞を用いた毒性試験やラットの気管内注入試験等によって、処理物（無害化物）の人体への有害性評価を併せて行っている。今後、これらの成果を踏まえ、市場要求に対応できる高度なアスベスト含有建材の無害化技術を早期に確立したいと考える。

謝 辞

本報告は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）「アスベスト含有建材等安全回収・処理等技術開発／低温過熱蒸気によるアスベスト無害化・再資源化装置の開発」の委託事業の一環として、戸田建設株、大旺建設株および建材試験センターと共に実施した成果の一部である。なお、本報告の内容は、NEDOの取りまとめや見解ではなく、戸田建設株、大旺建設株の担当者および筆者らの責任において、取りまとめたものである。末尾ながら、関係各位に謝意を表します。

参考文献

- 1) (社)日本石綿協会：石綿含有建築材料廃棄物量の予測量調査結果報告書（2003）
- 2) 由田ら：アスベスト廃棄物対策の動向について、廃棄物学会誌, 17, 255-262 (2006)
- 3) NEDO：第2回エコケミカルシンポジウム予稿集, 平成19年2月9日
- 4) J. Khorami et al: Interpretation of EGA and DTG analysis of chrysotile asbestos, Thermochimica Acta, 76, 87-96 (1984)
- 5) 環境省：廃棄物処理等科学研究費補助金研究報告所概要版, 平成18年